

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Tatsuya NIIMI, et al.

GAU:

SERIAL NO: New Application

EXAMINER:

FILED: Herewith

FOR: ELECTROPHOTOGRAPHIC APPARATUS, PROCESS CARTRIDGE FOR
ELECTROPHOTOGRAPHIC APPARATUS, AND IMAGE FORMING METHOD

REQUEST FOR PRIORITY

COMMISSIONER FOR PATENTS
ALEXANDRIA, VIRGINIA 22313

SIR:

☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number , filed , is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.

☐ Full benefit of the filing date(s) of U.S. Provisional Application(s) is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e): Application No. Date Filed

☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

COUNTRY

APPLICATION NUMBER

MONTH/DAY/YEAR

Japan

2002-263941

September 10, 2002

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

☒ are submitted herewith

☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

☐ were filed in prior application Serial No. filed

☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number

Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and

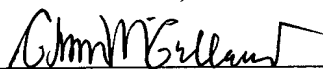
☐ (B) Application Serial No.(s)

☐ are submitted herewith

☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.


Marvin J. Spivak

Registration No. 24,913

C. Irvin McClelland
Registration Number 21,124

Customer Number

22850

Tel. (703) 413-3000
Fax. (703) 413-2220
(OSMMN 05/03)

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2002年 9月10日
Date of Application:

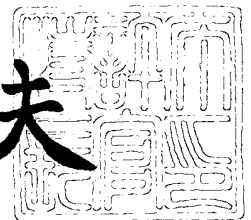
出願番号 特願2002-263941
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP 2002-263941]

出願人 株式会社リコー
Applicant(s):

2003年 8月11日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2003-3064200

【書類名】 特許願

【整理番号】 0204913

【提出日】 平成14年 9月10日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03G 15/04

【発明の名称】 電子写真装置

【請求項の数】 15

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

 【氏名】 新美 達也

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

 【氏名】 戸田 直博

【特許出願人】

 【識別番号】 000006747

 【氏名又は名称】 株式会社リコー

 【代表者】 桜井 正光

【代理人】

 【識別番号】 100105681

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 武井 秀彦

【手数料の表示】

 【納付方法】 予納

 【予納台帳番号】 039653

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 図面 1

 【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9808993

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 電子写真装置

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも帯電手段、露光手段、現像手段、転写手段、及び電子写真感光体を具備してなり、露光手段から現像手段までの時間が200 msec以下の電子写真装置であって、600 dpi以上の解像度を有する書き込み光を露光手段から感光体に照射する際の露光エネルギーが感光体表面において5 erg/cm²以下であり、かつ電子写真感光体が導電性支持体上に少なくとも電荷発生層と電荷輸送層を順に積層してなる電子写真感光体であり、該電荷発生層中にCuK α 線（波長1.542 Å）に対するブラッグ角2 θ の回折ピーク（ $\pm 0.2^\circ$ ）として、少なくとも27.2 $^\circ$ に最大回折ピークを有し、更に9.4 $^\circ$ 、9.6 $^\circ$ 、24.0 $^\circ$ に主要なピークを有し、かつ最も低角側の回折ピークとして7.3 $^\circ$ にピークを有し、7.4 $^\circ$ ～9.4 $^\circ$ の範囲にピークを有さないチタニルフタロシアニン結晶を含むことを特徴とする電子写真装置。

【請求項2】 前記チタニルフタロシアニン結晶が、更に26.3 $^\circ$ にピークを有さないものであることを特徴とする請求項1に記載の電子写真装置。

【請求項3】 前記チタニルフタロシアニン結晶は、一次粒子の平均サイズが0.3 μ m未満であることを特徴とする請求項1又は2に記載の電子写真装置。

【請求項4】 前記電荷輸送層に少なくともトリアリールアミン構造を主鎖および／または側鎖に含むポリカーボネートを含有することを特徴とする請求項1乃至3の何れかに記載の電子写真装置。

【請求項5】 前記電荷輸送層上に保護層を有することを特徴とする請求項1乃至4の何れかに記載の電子写真装置。

【請求項6】 前記保護層に比抵抗10¹⁰ $\Omega \cdot \text{cm}$ 以上の無機顔料又は金属酸化物を含有することを特徴とする請求項5に記載の電子写真装置。

【請求項7】 前記感光体の電荷輸送層が、非ハロゲン系溶媒を用いて形成されたものであることを特徴とする請求項1乃至6の何れかに記載の電子写真装置。

【請求項 8】 前記非ハロゲン系溶媒として、少なくとも環状エーテル、あるいは芳香族系炭化水素より選ばれる 1 種を用いることを特徴とする請求項 7 に記載の電子写真装置。

【請求項 9】 前記電子写真感光体の導電性支持体表面が、陽極酸化皮膜処理されたものであることを特徴とする請求項 1 乃至 8 の何れかに記載の電子写真装置。

【請求項 10】 少なくとも帯電手段、露光手段、現像手段、転写手段、及び電子写真感光体からなる画像形成要素を複数配列したことを特徴とする請求項 1 乃至 9 の何れかに記載の電子写真装置。

【請求項 11】 前記電子写真装置の帯電手段に、接触帯電方式を用いることを特徴とする請求項 1 乃至 10 の何れかに記載の電子写真装置。

【請求項 12】 前記電子写真装置の帯電手段に、非接触の近接配置方式を用いることを特徴とする請求項 1 乃至 10 の何れかに記載の電子写真装置。

【請求項 13】 前記帯電手段に用いられる帯電部材と感光体間の空隙が $200\ \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項 12 に記載の電子写真装置。

【請求項 14】 前記電子写真装置の帯電手段に、交流重畳電圧印加を行なうことを特徴とする請求項 11 乃至 13 の何れかに記載の電子写真装置。

【請求項 15】 前電子写真装置が、感光体と少なくとも帯電手段、露光手段、現像手段、クリーニング手段から選ばれる 1 つの手段とが一体となった装置本体と着脱自在なカートリッジを搭載していることを特徴とする請求項 1 乃至 14 の何れかに記載の電子写真装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、特定光量以下の照射により画像光を書き込み、少なくとも特定のチタニルフタロシアニン結晶を含有する電荷発生層と電荷輸送層を順に積層してなる電子写真感光体を用いた電子写真装置に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、電子写真方式を用いた情報処理システム機の発展は目覚ましいものがある。特に情報をデジタル信号に変換して光によって情報記録を行なう光プリンタは、そのプリント品質、信頼性において向上が著しい。このデジタル記録技術はプリンタのみならず通常の複写機にも応用され、所謂デジタル複写機が開発されている。また、従来からあるアナログ複写にこのデジタル記録技術を搭載した複写機は、種々様々な情報処理機能が付加されるため今後その需要性が益々高まっていくと予想される。さらに、パーソナルコンピュータの普及、及び性能の向上に伴い、画像及びドキュメントのカラー出力を行なうためのデジタルカラープリンタの進歩も急激に進んでいる。

【 0 0 0 3 】

このようなデジタル方式の電子写真装置には、書き込み光源としてLDやLEDといった高出力の光源が用いられている。このような光源は、確かに高出力を可能にするものであるが、出力と素子の寿命、出力と安定性のいずれもが相反するものである。したがって、電子写真装置内の繰り返し使用における素子の長寿命、安定性に関しては、可能な限り低出力で使用することが望まれる。

【 0 0 0 4 】

近年では装置の小型化、高速化が同時に要望され、装置の小型化に関しては、A3サイズが出力可能なぎりぎりの小さなサイズであり、これに伴う感光体の小径化が行なわれる。モノクロ電子写真装置においては、使用する感光体が1本で済むことから、最大で直径100mm程度の感光体が使用される。一方、フルカラー電子写真装置では、高速印字を狙ったタンデム型フルカラー電子写真装置が主流である。タンデム型フルカラー電子写真装置では複数の画像形成要素を搭載するため、感光体の更なる小径化が必須であり、ほとんどの場合直径30mmの感光体が使用される。

【 0 0 0 5 】

モノクロ電子写真装置での高速化では、複写（プリント）速度として、60枚／分以上（最大100枚／分）が当たり前の状況になってきている。更に、電子写真プロセスに最低必要な部材（帯電、露光、現像、転写、必要に応じてクリーニング、除電）が感光体周りに配置され、この他にも高耐久化のために他の部材

が併用されることもあり、感光体周りのスペースは非常に狭いものになっている。このため、前述のように直径100mmの感光体を使用したとしても、露光－現像間の距離はあまり長くできず、感光体の線速が非常に早いことから、書き込み部から現像部までの時間がますます短くなっている。時間で表わすと、長目に設定できても高々200msec程度である。

【0006】

一方、タンデム方式のフルカラー電子写真装置では、前述のように小径感光体を使用され、複写（プリント）速度として、30枚／分以上が開発されている。このような状況下では、なるべく感光体周りを簡素化したとしても、露光－現像間の時間は、モノクロ電子写真装置と同等以下しか設定することができない。

今後、ビジネス文書等への対応により、更なる高速化が押し進められるものと考えられ、この短時間での高速応答性（十分な光減衰とキャリア移動）を達成することが、大きな鍵となる。

【0007】

これに対応するためには、少なくとも感光体の高ゲイン（より大きい電位減衰）と高レスポンス（より速い電位減衰）が要求される。前者に関しては量子効率の大きな電荷発生物質の開発に委ねられ、後者に関しては移動度の大きい電荷輸送物質の開発に委ねられている。

量子効率の大きな電荷発生物質は一般的に化学的な反応性の高い化合物であるため、電子写真装置における繰り返し使用によって、その特性の安定性が乏しい材料が多い。

【0008】

一方、移動度の向上に関しては、高い輸送特性を示す低分子電荷輸送物質の開発、分子分散ポリマーの開発により、低分子電荷輸送物質をある程度高濃度で使用するにより、 10^{-5} (cm²/V・sec) オーダー前半の移動度を獲得できるようになり、電荷輸送層の膜厚が極端に厚くない限り、移動度から勘案すると書き込み部から現像部までの時間として、100msec未満のプロセスにも対応ができるようになってきた。しかしながら、LDやLEDを用いた書き込みでは、感光体のキャリア発生において相反則不軌を示していることは紛れも

ない事実である。これは電荷発生物質が十分に高い光キャリア効率を有しているからではなく、過剰な光量を感光体に照射しているため、光励起状態の電荷発生物質が光キャリアになる前に基底状態に失活したり、光キャリア生成したにもかかわらず電荷輸送層へのキャリア注入前にキャリア再結合などが起こることによるものである。

【0 0 0 9】

実際、量子効率の小さな感光体に対してより大きな光量を照射することで、見かけ上の感光体のゲイン量（電位減衰量）を稼ぐことは不可能ではない。しかしながら、このような条件下では所定のドット、あるいはラインを書き込んだ場合に、ドットが大きくなる、あるいはラインが太くなるといった、いわゆる文字太りという現象を生じてしまう。このような現象は、解像度が6 0 0 d p i 未満のような電子写真プロセスにおいては顕著になることはなかったが、近年のように書き込みビーム径の小径化などにより、解像度を向上できるようになってからは、その問題が非常に顕著に現われるようになってきた。実際、本願の対象とする電子写真装置としては、書き込み光の解像度が6 0 0 d p i 以上の装置を対象とするものである。

【0 0 1 0】

以上のような事実を鑑みれば、書き込み素子の劣化や不安定性を防止するためには、電子写真装置における素子からの出力を可能な限り押さえる（小さくする）ことが大事なことである。これは同時に微少ドットを忠実に再現する効果も併せ持っている。しかしながら、ここまでに開発された電荷発生物質において、露光－現像間の時間として2 0 0 m s e c 以下の短時間の間に高ゲインを発現し、繰り返し使用にも安定にこの機能を発現する材料は極めて希であった。このため、露光－現像間の時間として2 0 0 m s e c 以下の電子写真装置において、感光体への照射光の露光エネルギーを小さくする（5 e r g / c m ² 以下）ことは非常に困難であった。

【0 0 1 1】

このような高ゲインを発現できる材料としては、唯一、C u K α 線（波長1. 5 4 2 Å）に対するブラッグ角2 θ の回折ピーク（ $\pm 0. 2^\circ$ ）として、少なく

とも 27.2° に最大回折ピークを有するチタニルフタロシアニン結晶が知られている。しかしながら、この結晶型は、結晶としての安定性が低く、分散等の機械的ストレス、熱的なストレスに対して結晶転移し易いという問題を抱えており、結晶転移後の結晶型はこの結晶型に比べて非常に低感度であり、結晶の一部が結晶転移した場合には十分な光キャリア発生機能を発現することができない。また、感光体の繰り返し使用において、帯電性の低下が起こりやすいという問題点も有している。

【0012】

このような問題点に関しては、電子写真装置のレイアウトを変更し露光－現像間の距離を大きくするか、感光体の線速を小さくするか、感光体の径を大きくするか、のいずれかの方法により対応することは可能である。しかしながら、1つ目の方法ではマシンの大きな設計変更が必要になり、現実的ではない。2つ目の方法では複写（プリント）速度が小さくなり、高速対応できなくなってしまう。3つ目の方法では、装置そのものが大きくなってしまい、主流である高速・小型化から逸脱してしまう。

以上のことより、ブラッグ角 2θ の回折ピーク（ $\pm 0.2^\circ$ ）として、少なくとも 27.2° に最大回折ピークを有するチタニルフタロシアニン結晶の中でも特別な結晶型を用い、高速対応できるように露光－現像間時間を 200 msec 以下にレイアウトし、更に感光体表面に照射される露光エネルギーを 5 erg/cm^2 以下で使用するにより、上記の問題点を解決できることを見出した。

【0013】

一方、電荷輸送機能を担う電荷輸送層は先述のような電荷輸送物質と結着樹脂を主体としており、これらの材料を溶媒に溶解または分散した塗工液を塗布することで形成するのが一般的である。この溶媒としては溶解性や塗工性に優れた特性を示すことから、ジクロロメタン、クロロホルム等のハロゲン系溶媒が主に利用されている。

【0014】

近年、環境問題への意識が高まり、人体や環境への負荷が小さい非ハロゲン系

溶媒を用いた感光体の開発が望まれている。しかしながら、この非ハロゲン系溶媒を用いた電荷輸送層用塗工液を使用して感光体を作製した場合、低電界における光減衰特性の低下や、残留電位の上昇という問題がある。特に、現在LDやLEDの比較的安定な発振出力が得られる波長範囲(600~780 nm)に対して類い希なる高感度を示す特定結晶型(CuK α 線(波長1.542 Å))に対するブラッグ角 2θ の回折ピーク($\pm 0.2^\circ$)として、少なくとも 27.2° に最大回折ピークを有する結晶型)のチタニルフタロシアニンにおいては、この現象は顕著であり、この電荷発生物質本来の特性を活かすことができなく、大きな問題となっている。

【0015】

また、非ハロゲン系溶媒を用いる方法としても、種々の検討がなされており、例えば、ハロゲンを含まない有機溶媒としてジオキソラン化合物を溶媒として用いる方法が提案されている(例えば、特許文献1参照)。更に、テトラヒドロフラン等の環状エーテル溶媒に特定の酸化防止剤や紫外線吸収剤を添加する方法が提案されている(例えば、特許文献2、3参照)。しかしながら、これらの方法を用いても、上記欠点に対する効果が充分でなかったり、あるいは添加剤の影響により感度特性が逆に悪化してしまう等の問題があった。

【0016】

【特許文献1】

特開平10-326023号公報(請求項1、請求項2、請求項5、第3頁左欄第4行目~第11行目、第3頁左欄第15行目~第25行目、第3頁左欄第34行目~第41行目)

【特許文献2】

特開2001-356506号公報(請求項1、第3頁右欄第13行目~第40行目)

【特許文献3】

特開平4-191745号公報(請求項1、第2頁右上欄第11行目~第18行目)

【0017】

したがって、特有の高感度を有するチタニルフタロシアニンを電荷発生物質に用い、電荷輸送層用塗工液に非ハロゲン系溶媒を用いた場合においても、良好な光減衰特性を示す電子写真感光体、それを用いた電子写真装置及び電子写真用プロセスカートリッジの完成が望まれていた。

【0018】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、高精細、高速対応が可能で、高速で繰り返し使用しても文字太りのない安定な画像を出力する電子写真装置を提供することにある。

具体的には、600 dpi 以上の解像度で書き込みを行なっても、光源の劣化や不安定さを解消し、かつ感光体の表面電位（露光部、未露光部）の安定性の高い電子写真装置を提供することにある。また、電荷輸送層用塗工液に非ハロゲン系溶媒を用いた場合においても、チタニルフタロシアニン固有の高感度を維持した電子写真装置を提供することにある。

【0019】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、高速デジタル電子写真装置において、光源の信頼性を加味した使用方法とそれに対応して最適な感光体の設定に関して鋭意検討を行ない、本発明を完成するに至った。

すなわち、上記課題は、本発明の（１）「少なくとも帯電手段、露光手段、現像手段、転写手段、及び電子写真感光体を具備してなり、露光手段から現像手段までの時間が200 msec 以下の電子写真装置であって、600 dpi 以上の解像度を有する書き込み光を露光手段から感光体に照射する際の露光エネルギーが感光体表面において5 erg/cm² 以下であり、かつ電子写真感光体が導電性支持体上に少なくとも電荷発生層と電荷輸送層を順に積層してなる電子写真感光体であり、該電荷発生層中にCuK α 線（波長1.542 Å）に対するブラッグ角2 θ の回折ピーク（ $\pm 0.2^\circ$ ）として、少なくとも27.2 $^\circ$ に最大回折ピークを有し、更に9.4 $^\circ$ 、9.6 $^\circ$ 、24.0 $^\circ$ に主要なピークを有し、かつ最も低角側の回折ピークとして7.3 $^\circ$ にピークを有し、7.4 $^\circ$ ～9.4 $^\circ$ の範囲にピークを有さないチタニルフタロシアニン結晶を含むことを特徴とする電

子写真装置」、(2)「前記チタニルフタロシアニン結晶が、更に 26.3° にピークを有さないものであることを特徴とする前記第(1)項に記載の電子写真装置」、(3)「前記チタニルフタロシアニン結晶は、一次粒子の平均サイズが $0.3\mu\text{m}$ 未満であることを特徴とする前記第(1)項又は第(2)項に記載の電子写真装置」、(4)「前記電荷輸送層に少なくともトリアリールアミン構造を主鎖および／または側鎖に含むポリカーボネートを含有することを特徴とする前記第(1)項乃至第(3)項の何れかに記載の電子写真装置」、(5)「前記電荷輸送層上に保護層を有することを特徴とする前記第(1)項乃至第(4)項の何れかに記載の電子写真装置」、(6)「前記保護層に比抵抗 $10^{10}\Omega\cdot\text{cm}$ 以上の無機顔料又は金属酸化物を含有することを特徴とする前記第(5)項に記載の電子写真装置」、(7)「前記感光体の電荷輸送層が、非ハロゲン系溶媒を用いて形成されたものであることを特徴とする前記第(1)項乃至第(6)項の何れかに記載の電子写真装置」、(8)「前記非ハロゲン系溶媒として、少なくとも環状エーテル、あるいは芳香族系炭化水素より選ばれる1種を用いることを特徴とする前記第(7)項に記載の電子写真装置」、(9)「前記電子写真感光体の導電性支持体表面が、陽極酸化皮膜処理されたものであることを特徴とする前記第(1)項乃至第(8)項の何れかに記載の電子写真装置」、(10)「少なくとも帯電手段、露光手段、現像手段、転写手段、及び電子写真感光体からなる画像形成要素を複数配列したことを特徴とする前記第(1)項乃至第(9)項の何れかに記載の電子写真装置」、(11)「前記電子写真装置の帯電手段に、接触帯電方式を用いることを特徴とする前記第(1)乃至第(10)項の何れかに記載の電子写真装置」、(12)「前記電子写真装置の帯電手段に、非接触の近接配置方式を用いることを特徴とする前記第(1)項乃至第(10)項の何れかに記載の電子写真装置」、(13)「前記帯電手段に用いられる帯電部材と感光体間の空隙が $200\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする前記第(12)項に記載の電子写真装置」、(14)「前記電子写真装置の帯電手段に、交流重畳電圧印加を行なうことを特徴とする前記第(11)項乃至第(13)項の何れかに記載の電子写真装置」、(15)「前記電子写真装置が、感光体と少なくとも帯電手段、露光手段、現像手段、クリーニング手段から選ばれる1つの手段とが一体と

なった装置本体と着脱自在なカートリッジを搭載していることを特徴とする前記第(1)項乃至第(14)項の何れかに記載の電子写真装置」によって解決される。

【0020】

【発明の実施の形態】

初めに図面を用いて本発明の電子写真装置を詳しく説明する。

図1は、本発明の電子写真プロセスおよび電子写真装置を説明するための概略図であり、下記に示すような変形例も本発明の範疇に属するものである。

図1において、画像露光部(45)と現像ユニット(46)間を移動する感光体表面の移動時間が200 msec以下であることを必須とする。この際、露光手段から現像手段までの時間とは、画像露光部の中心に対面する感光体表面位置から、現像ユニットの中心に対面する感光体表面までの円周を感光体線速で割ることにより求められるものである。

【0021】

感光体(41)は導電性支持体上に少なくとも電荷発生層、電荷輸送層を含む感光層が設けられてなり、電荷発生層にはCuK α 線(波長1.542 Å)に対するブラッグ角 2θ の回折ピーク($\pm 0.2^\circ$)として、少なくとも 27.2° に最大回折ピークを有し、更に 9.4° 、 9.6° 、 24.0° に主要なピークを有し、かつ最も低角側の回折ピークとして 7.3° にピークを有し、 $7.4 \sim 9.4^\circ$ の範囲にピークを有さないチタニルフタロシアニン結晶を含有してなる。感光体(41)はドラム状の形状を示しているが、シート状、エンドレスベルト状のものであっても良い。帯電ローラ(43)、転写前チャージャ(47)、転写チャージャ(50)、分離チャージャ(51)、クリーニング前チャージャ(53)には、コトロン、スコトロン、固体帯電器(ソリッド・ステート・チャージャー)、帯電ローラ、転写ローラを始めとする公知の手段が用いられる。

【0022】

これらの帯電方式のうち、少なくとも感光体への主帯電に用いられる帯電部材(図1には帯電ローラ(43)として表記されている)には、特に接触帯電方式

、あるいは非接触の近接配置方式が望ましい。接触帯電方式あるいは非接触の近接配置方式の帯電部材においては帯電効率が高くオゾン発生量が少ない、装置の小型化が可能である等のメリットを有する。

ここでいう接触方式の帯電部材とは、感光体表面に帯電部材の表面が接触するタイプのものであり、帯電ローラ、帯電ブレード、帯電ブラシの形状がある。中でも帯電ローラや帯電ブラシが良好に使用される。

【 0 0 2 3 】

また、近接配置した帯電部材とは、感光体表面と帯電部材表面の間に $200\mu\text{m}$ 以下の空隙（ギャップ）を有するように非接触状態で近接配置したタイプのものである。このギャップは、大きすぎた場合には帯電が不安定になりやすく、また小さすぎた場合には、感光体に残留したトナーが存在する場合に、帯電部材表面が汚染されてしまう可能性がある。したがって、ギャップは $10\sim 200\mu\text{m}$ 、好ましくは $10\sim 100\mu\text{m}$ の範囲が適当である。空隙の距離から、コロトロン、スコロトロンに代表される公知のチャージ・ワイヤータイプの帯電器、接触方式の帯電ローラ、帯電ブラシ、帯電ブレードなどの接触帯電部材とは区別されるものである。

【 0 0 2 4 】

このような近接配置された帯電部材は、その表面が感光体表面と非接触状態で設置されるため、帯電部材表面へのトナー汚染が少ない、帯電部材表面の摩耗が少ない、帯電部材表面の物理的／化学的劣化が少ないといった利点を有し、帯電部材そのものの高耐久化も実現できるものである。接触帯電部材を使用して上記のような不具合が発生し、帯電部材の耐久性が低くなった場合、電子写真装置内での繰り返し使用において、帯電能力が低下したり、帯電が不均一になったりする。この帯電不良を回避するために、繰り返し使用においては帯電能力の低下にあわせて帯電部材への印加電圧を上昇させるなどの処置を施す。その場合には、感光体にかかる帯電によるハザードが大きくなり、結果として感光体の耐久性を低下させたり、異常画像の発生を生み出す。更に帯電部材への印加電圧上昇に伴って、帯電部材そのものの耐久性も低下させてしまう。しかしながら、非接触帯電部材を使用することにより、帯電部材の高耐久化に伴って、帯電部材の帯電能

が安定することにより、帯電部材、感光体、ひいてはシステム全体の耐久性・安定性を向上させることになる。

【 0 0 2 5 】

本発明において使用される近接配置された帯電部材は、感光体表面との空隙を適切に制御できる機構のものであればいかなる形状のものでも良い。例えば、感光体の回転軸と帯電部材の回転軸を機械的に固定して、適正ギャップを有するような配置にすればよい。中でも、帯電ローラの形状の帯電部材を用い、帯電部材の非画像形成部両端にギャップ形成部材を配置して、この部分のみを感光体表面に当接させ、画像形成領域を非接触配置させる、あるいは感光体非画像形成部両端ギャップ形成部材を配置して、この部分のみを帯電部材表面に当接させ、画像形成領域を非接触配置させる様な方法が、簡便な方法でギャップを安定して維持できる方法である。特に特開 2 0 0 2 - 1 4 8 9 0 4 号公報、特開 2 0 0 2 - 1 4 8 9 0 5 号公報に記載された方法は良好に使用できる。帯電部材側にギャップ形成部材を配置した近接帯電機構の一例を図 2 に示す。前記方式を用いることで、帯電効率が高くオゾン発生量が少ない、装置の小型化が可能、さらには、トナー等による汚れが生じない、接触による機械的摩耗が発生しない等の利点を有していることから良好に使用される。

【 0 0 2 6 】

更に印加方式としては、交流重畳を用いることでより帯電ムラが生じにくい等の利点を有し、良好に使用できる。特に、後述のタンデム型のフルカラー画像形成装置においては、モノクロ画像形成装置の場合に発生する帯電ムラによるハーフトーン画像の濃度ムラの問題に加え、カラーバランス（色再現性）の低下という大きな問題につながる。直流成分に交流成分を重畳することにより、前記問題点は大きく改善されるものであるが、交流成分の条件（周波数、ピーク間電圧）が大きすぎる場合には、感光体へのハザードが大きくなり、感光体の劣化を早めてしまう場合がある。このため、交流成分の重畳は必要最低限にとどめるべきである。

【 0 0 2 7 】

交流成分の周波数に関しては感光体線速等により変化するものであるが、3 k

Hz 以下、好ましくは 2 kHz 以下が妥当である。ピーク間電圧に関しては、帯電部材への印加電圧と感光体への帯電電位の関係をプロットすると、電圧を印加しているにもかかわらず感光体が帯電しない領域があり、ある点から帯電が立ち上がる電位が認められる。この立ち上り電位の 2 倍程度がピーク間電圧としては最適な電位（通常、1200～1500 V 程度）になる。しかしながら、感光体の帯電能が低かったり、線速が非常に大きい場合には、前記の如く立ち上り電位の 2 倍のピーク間電圧では不足する場合がある。逆に帯電性が良好な場合には、2 倍以下でも十分に電位安定性を示すことがある。したがって、ピーク間電圧は立ち上り電位の 3 倍以下、好ましくは 2 倍以下が好ましい。ピーク間電圧を絶対値として書き直せば、3 kV 以下、好ましくは 2 kV 以下、より好ましくは 1.5 kV で使用されることが望ましい。

【0028】

また、画像露光部（45）には、発光ダイオード（LED）、半導体レーザー（LD）、エレクトロルミネッセンス（EL）などの高輝度を確保でき、600 dpi 以上の高解像度で書き込みが可能である光源が使用される。特に、電子写真装置中における画像形成動作（光源による画像書き込み）には、最大 5 erg/cm^2 以下の露光量（露光エネルギー）にて使用される。ここでいう最大の露光量とは、画像光が 2 値で書き込まれる場合には書き込みの光量を示し、他段階の階調（多値）で書き込まれる場合には、最も低い電位が階調される（最も画像濃度が高い）書き込みの光量を示すものである。また、複数の書き込み光源を使用し、必要に応じてこれらを重ねて書き込みを行なう場合には、その合計の最大の書き込み光量を示すものである。

【0029】

露光エネルギーは、次のように求めることができる。通常、LD を用いる場合には、ポリゴンミラー等を使用して感光体表面上を走査することにより、書き込みを行なうものである。このため、感光体上に書き込まれる露光エネルギーは静止ビームの光量（パワー）を測定し、有効走査期間率（ポリゴンミラーで変更された光のうち、どの程度が有効に利用されたかを示すものであり、ポリゴンミラー 1 面あたりの偏向角に対する有効偏向角の比として与えられる）、有効書き込

み幅、感光体線速との以下の関係より求めることができる。

【0030】

【数1】

露光エネルギー

= (静止パワー×有効走査期間率) / (有効書き込み幅×感光体線速)

【0031】

除電ランプ(42)等の光源には、蛍光灯、タングステンランプ、ハロゲンランプ、水銀灯、ナトリウム灯、発光ダイオード(LED)、半導体レーザー(LD)、エレクトロルミネッセンス(EL)などの発光物全般を用いることができる。そして、所望の波長域の光のみを照射するために、シャープカットフィルター、バンドパスフィルター、近赤外カットフィルター、ダイクロイックフィルター、干渉フィルター、色温度変換フィルターなどの各種フィルターを用いることもできる。これらの光源のうち、発光ダイオード、及び半導体レーザーは照射エネルギーが高く、また600～800nmの長波長光を有するため、本発明で用いられる電荷発生材料である特定結晶型のフタロシアニン顔料が高感度を示すことから良好に使用される。

かかる光源等は、図1に示される工程の他に光照射を併用した転写工程、除電工程、クリーニング工程、あるいは前露光などの工程を設けることにより、感光体に光が照射される。

【0032】

先の帯電方式においてAC成分を重畳して使用する場合や、感光体の残留電位が小さい場合等は、この除電機構を省略することもできる。また、光学的な除電ではなく静電的な除電機構(例えば、逆バイアスを印加したあるいはアース接地した除電ブラシなど)を用いることもできる。

【0033】

さて、現像ユニット(46)により感光体(41)上に現像されたトナーは、転写紙(49)に転写されるが、全部が転写されるわけではなく、感光体(41)上に残存するトナーも生ずる。このようなトナーは、ファーブラシ(54)およびブレード(55)により、感光体より除去される。クリーニングは、クリー

ニングブラシだけで行なわれることもあり、クリーニングブラシにはファークラシ、マグファークラシを始めとする公知のものが用いられる。もちろん、転写効率が高く、残留トナー量が少ない場合には、このようなクリーニング機構を省略することもできる。

【0034】

電子写真感光体に正（負）帯電を施し、画像露光を行なうと、感光体表面上には正（負）の静電潜像が形成される。

これを負（正）極性のトナー（検電微粒子）で現像すれば、ポジ画像が得られ、また正（負）極性のトナーで現像すれば、ネガ画像が得られる。

かかる現像手段には、公知の方法が適用されるし、また、除電手段にも公知の方法が用いられる。

【0035】

図3には、本発明による電子写真プロセスの別の例を示す。この場合にも画像露光部（24）と現像ユニット（30）間を移動する感光体表面の移動時間が200 msec以下であることを必須とする。感光体（21）は導電性支持体上に少なくとも電荷発生層、電荷輸送層を含む感光層が設けられてなり、電荷発生層にはCuK α 線（波長1.542 Å）に対するブラッグ角 2θ の回折ピーク（ $\pm 0.2^\circ$ ）として、少なくとも 27.2° に最大回折ピークを有し、更に 9.4° 、 9.6° 、 24.0° に主要なピークを有し、かつ最も低角側の回折ピークとして 7.3° にピークを有し、 $7.4\sim 9.4^\circ$ の範囲にピークを有さないチタニルフタロシアニン結晶を含有してなる。駆動ローラ（22a）、（22b）により駆動され、帯電器（23）による帯電、光源（24）による像露光、現像（図示せず）、帯電器（25）を用いる転写、光源（26）によるクリーニング前露光、ブラシ（27）によるクリーニング、光源（28）による除電が繰返し行なわれる。図3においては、感光体（21）（勿論支持体が透光性である）に支持体側より画像露光の光照射が行なわれる。また、600 dpi以上の解像度を有する画像露光源（24）は、LDもしくはLEDが好ましく用いられ、最大5 erg/cm²以下の露光量（露光エネルギー）にて使用される。

【0036】

以上の図示した電子写真プロセスは、本発明における実施形態を例示するものであって、もちろん他の実施形態も可能である。例えば、図 3 において感光層側よりクリーニング前露光を行なっているが、これは透光性支持体側から行なってもよいし、また、除電光の照射を支持体側から行なってもよい。

一方、光照射工程は、像露光、クリーニング前露光、除電露光が図示されているが、他に転写前露光、像露光のプレ露光、およびその他公知の光照射工程を設けて、感光体に光照射を行なうこともできる。

【 0 0 3 7 】

以上に示すような画像形成手段は、複写装置、ファクシミリ、プリンタ内に固定して組み込まれていてもよいが、プロセスカートリッジの形でそれら装置内に組み込まれてもよい。プロセスカートリッジとは、感光体を内蔵し、他に帯電手段、露光手段、現像手段、転写手段、クリーニング手段、除電手段等を含んだ 1 つの装置（部品）である。プロセスカートリッジの形状等は多く挙げられるが、一般的な例として、図 4 に示すものが挙げられる。この場合にも画像露光部（17）と現像ユニット（19）間を移動する感光体表面の時間が 2 0 0 m s e c 以下であることを必須とする。感光体（18）は導電性支持体上に少なくとも電荷発生層、電荷輸送層を含む感光層が設けられてなり、電荷発生層には C u K α 線（波長 1. 5 4 2 Å）に対するブラッグ角 2θ の回折ピーク（ $\pm 0. 2^{\circ}$ ）として、少なくとも $27. 2^{\circ}$ に最大回折ピークを有し、更に $9. 4^{\circ}$ 、 $9. 6^{\circ}$ 、 $24. 0^{\circ}$ に主要なピークを有し、かつ最も低角側の回折ピークとして $7. 3^{\circ}$ にピークを有し、 $7. 4 \sim 9. 4^{\circ}$ の範囲にピークを有さないチタニルフタロシアニン結晶を含有してなる。また、このプロセスカートリッジを画像形成装置で用いる際の 6 0 0 d p i 以上の解像度を有する画像書き込み光の照射は、最大 5 e r g / c m ² 以下の露光量（露光エネルギー）にて使用される。

【 0 0 3 8 】

図 5 は、本発明のタンデム方式のフルカラー電子写真装置を説明するための概略図であり、下記するような変形例も本発明の範疇に属するものである。

図 5 において、感光体（1 C，1 M，1 Y，1 K）はドラム状のものであり、導電性支持体上に少なくとも電荷発生層、電荷輸送層を含む感光層が設けられて

なり、電荷発生層にはCuK α 線（波長1.542Å）に対するブラッグ角 2θ の回折ピーク（ $\pm 0.2^\circ$ ）として、少なくとも 27.2° に最大回折ピークを有し、更に 9.4° 、 9.6° 、 24.0° に主要なピークを有し、かつ最も低角側の回折ピークとして 7.3° にピークを有し、 $7.4\sim 9.4^\circ$ の範囲にピークを有さないチタニルフトロシアニン結晶を含有してなる。この感光体（1C, 1M, 1Y, 1K）は図中の矢印方向に回転し、その周りに少なくとも回転順に帯電部材（2C, 2M, 2Y, 2K）、現像部材（4C, 4M, 4Y, 4K）、クリーニング部材（5C, 5M, 5Y, 5K）が配置されている。帯電部材（2C, 2M, 2Y, 2K）は、感光体表面を均一に帯電するための帯電装置を構成する帯電部材である。この帯電部材（2C, 2M, 2Y, 2K）と現像部材（4C, 4M, 4Y, 4K）の間の感光体裏面側より、図示しない露光部材から、600dpi以上の解像度を有するレーザー光（3C, 3M, 3Y, 3K）が照射され、感光体（1C, 1M, 1Y, 1K）に静電潜像が形成されるようになっている。この場合、レーザー光の照射は、最大5erg/cm²以下の露光量（露光エネルギー）にて使用される。ここで画像露光部（3C, 3M, 3Y, 3K）と現像ユニット（4C, 4M, 4Y, 4K）間を移動する感光体表面の時間が200msec以下であることを必須とする。そして、このような感光体（1C, 1M, 1Y, 1K）を中心とした4つの画像形成要素（6C, 6M, 6Y, 6K）が、転写材搬送手段である転写搬送ベルト（10）に沿って並置されている。転写搬送ベルト（10）は各画像形成ユニット（6C, 6M, 6Y, 6K）の現像部材（4C, 4M, 4Y, 4K）とクリーニング部材（5C, 5M, 5Y, 5K）の間で感光体（1C, 1M, 1Y, 1K）に当接しており、転写搬送ベルト（10）の感光体側の裏側に当たる面（裏面）には転写バイアスを印加するための転写ブラシ（11C, 11M, 11Y, 11K）が配置されている。各画像形成要素（6C, 6M, 6Y, 6K）は現像装置内部のトナーの色が異なることであり、その他は全て同様の構成となっている。

【0039】

図5に示す構成のカラー電子写真装置において、画像形成動作は次のようにして行なわれる。まず、各画像形成要素（6C, 6M, 6Y, 6K）において、感

光体（1 C, 1 M, 1 Y, 1 K）が矢印方向（感光体と連れ周り方向）に回転する帯電部材（2 C, 2 M, 2 Y, 2 K）により帯電され、次に感光体の内側に配置された露光部（図示しない）でレーザー光（3 C, 3 M, 3 Y, 3 K）により、作成する各色の画像に対応した静電潜像が形成される。次に現像部材（4 C, 4 M, 4 Y, 4 K）により潜像を現像してトナー像が形成される。現像部材（4 C, 4 M, 4 Y, 4 K）は、それぞれ C（シアン）, M（マゼンタ）, Y（イエロー）, K（ブラック）のトナーで現像を行なう現像部材で、4つの感光体（1 C, 1 M, 1 Y, 1 K）上で作られた各色のトナー像は転写紙上で重ねられる。

【0040】

転写紙（7）は給紙コロ（8）によりトレイから送り出され、一对のレジストローラ（9）で一旦停止し、上記感光体上への画像形成とタイミングを合わせて転写搬送ベルト（10）に送られる。転写搬送ベルト（10）上に保持された転写紙（7）は搬送されて、各感光体（1 C, 1 M, 1 Y, 1 K）との当接位置（転写部）で各色トナー像の転写が行なわれる。感光体上のトナー像は、転写ブラシ（11 C, 11 M, 11 Y, 11 K）に印加された転写バイアスと感光体（1 C, 1 M, 1 Y, 1 K）との電位差から形成される電界により、転写紙（7）上に転写される。そして4つの転写部を通過して4色のトナー像が重ねられた記録紙（7）は定着装置（12）に搬送され、トナーが定着されて、図示しない排紙部に排紙される。また、転写部で転写されずに各感光体（1 C, 1 M, 1 Y, 1 K）上に残った残留トナーは、クリーニング装置（5 C, 5 M, 5 Y, 5 K）で回収される。なお、図5の例では画像形成要素は転写紙搬送方向上流側から下流側に向けて、C（シアン）, M（マゼンタ）, Y（イエロー）, K（ブラック）の色の順で並んでいるが、この順番に限るものではなく、色順は任意に設定されるものである。また、黒色のみの原稿を作成する際には、黒色以外の画像形成要素（6 C, 6 M, 6 Y）が停止するような機構を設けることは本発明に特に有効に利用できる。更に、図5において帯電部材は感光体と当接しているが、図2に示したような帯電機構にすることにより、両者の間に適当なギャップ（10-200 μ m程度）を設けてやることにより、両者の摩耗量が低減できると共に、帯電部材へのトナーフィルミングが少なくて済み良好に使用できる。

【 0 0 4 1 】

以上に示すような画像形成手段は、複写装置、ファクシミリ、プリンタ内に固定して組み込まれていてもよいが、各々の電子写真要素はプロセスカートリッジの形でそれら装置内に組み込まれてもよい。プロセスカートリッジとは、感光体を内蔵し、他に帯電手段、露光手段、現像手段、転写手段、クリーニング手段、除電手段等を含んだ1つの装置（部品）である。

【 0 0 4 2 】

本発明の効果は次のように考察される。

本発明の対象とする電子写真装置においては、高速でかつ、高解像度の領域を対象とするものである。したがって、感光体線速で 150 mm/sec 以上（より好ましくは 200 mm/sec 以上）の領域でシステムが稼働され、また、LD や LED による書き込み光のビーム系も 600 dpi 以上（好ましくは 1200 dpi 以上）に対応して、 $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下（好ましくは $30\text{ }\mu\text{m}$ 以下）で行なわれる。このような場合、光源の出力を大きくしても、感光体表面に到達する際の露光エネルギーには限界があり、光源の寿命および出力安定性を無視しない限り、連続動作時の感光体表面での露光エネルギーは高々、 10 erg/cm^2 以下である。

【 0 0 4 3 】

通常、このような光学系は交換が容易ではなく、電子写真装置本体の寿命と同等に設計されるものである。したがって、素子の作り込み精度（ロット差）、使用環境での安定性、寿命の確実な確保、連続動作時の出力安定性等を考慮すると、素子フル出力の半分程度のパワーで使用する事が好ましい。

【 0 0 4 4 】

このようなシステムにおける感光体の特性（光減衰特性）としては、高レスポンス（より速い電位減衰）と高ゲイン（より大きい電位減衰）のいずれもが要求される。このうち、高レスポンスに関しては、昨今の電荷輸送材料の開発により、書き込み～現像間の時間が 100 msec 以下の高速システムに対応できるようになってきたことは既に述べたとおりである。このことは、レーザー光のような高強度の書き込みにより、感光体の光キャリア発生が相反則不軌の領域になっ

ていることもこの事実を助けている。

【0045】

一方、高ゲインに関しては、電荷輸送材料の開発と平行して電荷発生材料の開発も行なわれてきて、非常に高い量子効率を示す電荷発生材料の開発が成功を取めている。例えば、先に掲げた特定結晶型のチタニルフタロシアニン結晶などがそれに当たる。しかしながら、ゲイン量は確かに稼げるようになってきたものの、光減衰の裾切れという点ではまだ光源の最適な利用（微小面積の書き込み、高速時の書き込みによる書き込み光量の低減化）には対応できていない。この様子を図6に示す。

【0046】

ここまでに開発されたチタニルフタロシアニン結晶（CuK α 線に対するブラッグ角 2θ の回折ピークとして、少なくとも 27.2° に最大回折ピークを有する結晶）を電荷発生材料として用いた感光体の光減衰特性を図6中のB（○）に示す。本発明で使用する電荷発生材料（特定結晶型のチタニルフタロシアニン）を用いた場合の光減衰特性は、図6中のA（●）である。いずれも電荷発生物質の付着量を同等にしてあるため、両者の差は（低電界における）量子効率の差である。

【0047】

Bの光減衰特性においては、 5 erg/cm^2 付近の露光量では光減衰が完了しておらず、またAの光減衰と比較して得られる電位（露光部電位に相当）も高い。このため、現像バイアスの設定にもよるが、結果として画像濃度低下を起こしたり、1ドットを確実に現像できない現象を起こしやすい。このため、更に電位を下げるため、 5 erg/cm^2 以上の露光量を必要とすることになるが、その結果、高輝度で光源を使用することになり、光源の寿命を低下させるだけでなく、繰り返し使用時の安定性を低下させる。また、必要以上の光量を照射することになり、感光体の光疲労を促進したり、ドットの拡散（ラインが太くなる）といった副作用を生み出す。 600 dpi 以上の解像度を有する書き込みを行なう電子写真装置においてこの問題は非常に顕著であり、解像度を向上させるためには解決しなければならない問題である。

【0048】

一方、Aの光減衰特性を有する場合、 5 erg/cm^2 程度の露光量で光減衰はほぼ完了している。このことは、光源の出力を低く設定でき、光源の寿命、安定性、感光体の光疲労を低減させる効果を生み出す。また、同時にこのような裾切れの良い高ゲインの感光体を用いることで、未露光部電位を更に低下させることが可能になり、ネガ・ポジ現像で致命的な欠点である地汚れに対しても余裕度が向上するというメリットを有する。また、このように光量の有効使用範囲（無理なく発光を与える範囲）に電位減衰の飽和値が存在することは、書き込み光の1ドット内の光量分布に対しても余裕度を与えるものであり、忠実な潜像形成を行なう点で非常に有利である。

【0049】

Aの光減衰を示す感光体に、逆に 5 erg/cm^2 以上の光量を与えた場合には、前記のようにラインが太くなるという欠点を有するが、電位の下限飽和値を与える光量よりも小さめの光量（図6のAで示せば、 4.5 erg/cm^2 以下）で使用することで、この現象は回避される。

【0050】

以下、本発明に用いられる電子写真感光体について詳しく説明する。

本発明の電子写真感光体は、導電性支持体上に少なくとも電荷発生層と電荷輸送層を形成してなる電子写真感光体であって、該電荷発生層中にCuK α 線（波長 1.542 \AA ）に対するブラッグ角 2θ の回折ピーク（ $\pm 0.2^\circ$ ）として、少なくとも 27.2° に最大回折ピークを有し、更に 9.4° 、 9.6° 、 24.0° に主要なピークを有し、かつ最も低角側の回折ピークとして 7.3° にピークを有し、 $7.4 \sim 9.4^\circ$ の範囲にピークを有さないチタニルフタロシアニン結晶を含有するものである。

【0051】

この結晶型は、特開2001-19871号公報に記載されているものであるが、このチタニルフタロシアニン結晶を用いることで、高感度を失うことなく繰り返し使用によっても帯電性の低下を生じない安定な電子写真感光体を得ることができる。特開2001-19871号公報には、本願で使用される電荷発生物

質およびこれを用いた感光体、電子写真装置などが開示されている。しかしながら、600 dpi 以上の解像度で使用する様な状況下においては、書き込み光料の適正化を行なわないと、上述のような文字太りの現象を引き起こしてしまい、実質的に解像度低下を引き起こしていた。このような現象は、同公報に記載された材料を用いた感光体においては、それよりも低感度な感光体よりも、顕著に発現する。このように、過去のプロセス（装置）では、必ずしも同公報に記載された材料の実力を十分に引き出していないだけでなく、プロセス条件を適正化してやらないと逆に副作用を生み出すものであった。

【0052】

また、チタニルフタロシアニン結晶の合成方法として、特開平6-293769号公報に記載されているように、ハロゲン化チタンを原料に用いない方法が良好に用いられるものである。この方法の最大のメリットは、合成されたチタニルフタロシアニン結晶がハロゲン化フリーであることである。チタニルフタロシアニン結晶は不純物としてのハロゲン化チタニルフタロシアニン結晶を含むと、これを用いた感光体の静電特性において光感度の低下や、帯電性の低下といった悪影響を及ぼす場合が多い（Japan Hardcopy '89 論文集 P. 103 1989年）。本発明においても、特開2001-19871号公報に記載されているようなハロゲン化フリーチタニルフタロシアニン結晶をメインに対象にしているものであり、これらの材料が有効に使用される。

【0053】

ここでまず、本発明で用いられる特定の結晶型を有するチタニルフタロシアニン結晶の合成方法について述べる。

初めにチタニルフタロシアニン結晶の合成粗品の合成法について述べる。

フタロシアニン類の合成方法は古くから知られており、Moser等による「Phthalocyanine Compounds」（1963年）、「The Phthalocyanines」（1983年）、特開平6-293769号公報等に記載されている。

【0054】

例えば、第1の方法として、無水フタル酸類、金属あるいはハロゲン化金属及

び尿素の混合物を高沸点溶媒の存在下あるいは不存在下において加熱する方法である。この場合、必要に応じてモリブデン酸アンモニウム等の触媒が併用される。第2の方法としては、フタロニトリル類とハロゲン化金属を高沸点溶媒の存在下あるいは不存在下において加熱する方法である。この方法は、第1の方法で製造できないフタロシアニン類、例えば、アルミニウムフタロシアニン類、インジウムフタロシアニン類、オキソバナジウムフタロシアニン類、オキソチタニウムフタロシアニン類、ジルコニウムフタロシアニン類等に用いられる。第3の方法は、無水フタル酸あるいはフタロニトリル類とアンモニアを先ず反応させて、例えば1,3-ジイミノイソインドリン類等の中間体を製造し、次いでハロゲン化金属と高沸点溶媒中で反応させる方法である。第4の方法は、尿素等存在下で、フタロニトリル類と金属アルコキシドを反応させる方法である。特に、第4の方法はベンゼン環への塩素化（ハロゲン化）が起こらず、電子写真用材料の合成法としては、極めて有用な方法である。

【0055】

次に、不定形チタニルフタロシアニン（低結晶性チタニルフタロシアニン）の合成法について述べる。この方法は、フタロシアニン類を硫酸に溶解した後、水で希釈し、再析出させる方法であり、アシッド・ペースト法あるいはアシッド・スラリー法と呼ばれるものが使用できる。

【0056】

具体的な方法としては、上記の合成粗品を10～50倍量の濃硫酸に溶解し、必要に応じて不溶物を濾過等により除去し、これを硫酸の10～50倍量の充分に冷却した水もしくは氷水にゆっくりと投入し、チタニルフタロシアニンを再析出させる。析出したチタニルフタロシアニンを濾過した後、イオン交換水で洗浄・濾過を行ない、濾液が中性になるまで充分にこの操作を繰り返す。最終的に、綺麗なイオン交換水で洗浄した後、濾過を行ない、固形分濃度で5～15wt%程度の水ペーストを得る。このように作製したものが本発明に用いる不定形チタニルフタロシアニン（低結晶性チタニルフタロシアニン）である。この際、この不定形チタニルフタロシアニン（低結晶性チタニルフタロシアニン）が、CuK α の特性X線（波長1.542 Å）に対するブラッグ角 2θ の回折ピーク（ ± 0

、 2°) として、少なくとも $7.0 \sim 7.5^\circ$ に最大回折ピークを有するものであることが好ましい。特に、その回折ピークの半値巾が 1° 以上であることがより好ましい。更に、一次粒子の平均粒子サイズが $0.1 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

【0057】

次に結晶変換方法について述べる。

結晶変換は、前記不定形チタニルフタロシアニン（低結晶性チタニルフタロシアニン）を、 $\text{CuK}\alpha$ の特性 X 線（波長 1.542 \AA ）に対するブラッグ角 2θ の回折ピーク（ $\pm 0.2^\circ$ ）として、少なくとも 27.2° に最大回折ピークを有し、更に 9.4° 、 9.6° 、 24.0° に主要なピークを有し、かつ最も低角側の回折ピークとして 7.3° にピークを有し、 $7.4 \sim 9.4^\circ$ の範囲にピークを有さず、かつ 26.3° にピークを有さないチタニルフタロシアニン結晶に変換する工程である。

【0058】

具体的な方法としては、前記不定形チタニルフタロシアニン（低結晶性チタニルフタロシアニン）を乾燥せずに、水の存在下のもとで有機溶媒と共に混合・攪拌することにより、前記結晶型を得るものである。

この際、使用される有機溶媒は、所望の結晶型を得られるものであれば、いかなる有機溶媒も使用できるが、特にテトラヒドロフラン、トルエン、塩化メチレン、二硫化炭素、オルトジクロロベンゼン、1、1、2-トリクロロエタンの中から選ばれる 1 種を選択すると、良好な結果が得られる。これら有機溶媒は単独で用いることが好ましいが、これらの有機溶媒を 2 種以上混合する、あるいは他の溶媒と混合して用いることも可能である。

【0059】

以上の結晶変換方法は特開 2001-19871 号公報に準じた結晶変換方法である。本願の電子写真装置に用いる感光体に含有される電荷発生物質においては、チタニルフタロシアニン結晶の粒子サイズをより細かくすることにより、その効果がより一層顕著なものとなる。

チタニルフタロシアニン結晶の粒子サイズをより細かくするために、本発明者

らが観察したところによれば、結晶変換の操作において、前述の不定形チタニルフタロシアニン（低結晶性チタニルフタロシアニン）は、一次粒径が $0.1\ \mu\text{m}$ 以下（そのほとんどが $0.01\sim 0.05\ \mu\text{m}$ 程度）であるが、結晶変換の際に、結晶成長と共に結晶が変換されることが判った。通常、この種の結晶変換においては、原料の残存を恐れて十分な結晶変換時間を確保し、結晶変換が十二分に行なわれた後に、濾過を行ない、所望の結晶型を有するチタニルフタロシアニン結晶を得るものである。このため、原料として十分に小さな一次粒子を有する原料を用いているにもかかわらず、結晶変換後の結晶としては一次粒子の大きな結晶（概ね $0.3\sim 0.5\ \mu\text{m}$ ）を得ているものである。

【0060】

このように作製されたチタニルフタロシアニン結晶を分散するにあたっては、分散後の粒子サイズを小さなもの（ $0.3\ \mu\text{m}$ 未満、好ましくは $0.25\ \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $0.2\ \mu\text{m}$ 以下）にするため、強いシェアを与えることで分散を行ない、更には必要に応じて一次粒子を粉碎する強いエネルギーを与えて分散を行なっている。この結果、前述の如き、粒子の一部が所望の結晶型でない結晶型へと転移し易い結果を生んでいる。

ここでいう粒子サイズとは、体積平均粒径であり、超遠心式自動粒度分布測定装置：CAPA-700（堀場製作所製）により求めたものである。この際、累積分布の50%に相当する粒子径（Median系）として算出されたものである。しかしながら、この方法では微量の粗大粒子を検出できない場合があるため、より詳細に求めるには、チタニルフタロシアニン結晶粉末、あるいは分散液を直接、電子顕微鏡にて観察し、その大きさを求めることが重要である。

【0061】

このような事実に対して、結晶変換時に作製される一次粒子をできる限り小さいものを作製することは有効な手段である。このために、結晶変換溶媒を前述のように適正なものを選択し、結晶変換効率を高めつつ、結晶変換を短時間に完了させるために、溶媒とチタニルフタロシアニン水ペースト（前述の如き作製した原料）を十分に接触させるために強い攪拌を用いる様な手法は有効である。具体的には、攪拌力の非常に強いプロペラを用いた攪拌、ホモジナイザー（ホモミキ

サー) のような強烈な攪拌 (分散) 手段を用いるなどの手法により、短時間での結晶変換を実現させるものである。これらの条件により、原料が残存することなく、結晶変換が充分に行なわれ、かつ結晶成長が起こらない状態のチタニルフタロシアニン結晶を得ることができる。

【0 0 6 2】

また、上述のように結晶粒子サイズと結晶変換時間は比例関係にあるため、所定の反応 (結晶変換) が完了したら、反応を直ちに停止させる方法も有効な手段である。上述のように結晶変換を行なった後、直ちに結晶変換の起こりにくい溶媒を大量に添加することが前記手段として挙げられる。結晶変換の起こりにくい溶媒としては、アルコール系、エステル系などの溶媒が挙げられる。これらの溶媒を結晶変換溶媒に対して、1 0 倍程度加えることにより、結晶変換を停止することができる。このような結晶変換方法を採用することにより、一次粒子サイズの小さな ($0.3 \mu\text{m}$ 未満、好ましくは $0.25 \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $0.2 \mu\text{m}$ 以下) チタニルフタロシアニン結晶を得ることができる。特開 2 0 0 1 - 1 9 8 7 1 号公報に記載された技術に加えて、必要に応じて上述のような技術 (微細なチタニルフタロシアニン結晶を得るための結晶変換方法) を併用することは、本発明の効果を高めるために有効な手段である。

【0 0 6 3】

続いて、結晶変換されたチタニルフタロシアニン結晶は直ちに濾過されることにより、結晶変換溶媒と分別される。この濾過に際しては、適当なサイズのフィルターを用いることにより行なわれる。この際、減圧濾過を用いることが最も適当である。

その後、分別されたチタニルフタロシアニン結晶は、必要に応じて加熱乾燥される。加熱乾燥に使用する乾燥機は、公知のものがいずれも使用可能であるが、大気下で行なう場合には送風型の乾燥機が好ましい。更に、乾燥速度を早め、本発明の効果をより顕著に発現させるために減圧下の乾燥も非常に有効な手段である。特に、高温で分解する、あるいは結晶型が変化する様な材料に対しては有効な手段である。特に 10 mmHg よりも真空度が高い状態で乾燥することが有効である。

【0 0 6 4】

このように得られた特定の結晶型を有するチタニルフタロシアニン結晶は、電子写真感光体用電荷発生物質として極めて有用である。しかしながら、先述のように結晶型が不安定であり、分散液を作製する際に結晶型が転移し易いという欠点を有しているものであった。しかしながら、先の説明のように一次粒子を限りなく小さなものに合成することにより、分散液作製時に過剰なシェアを与えることなく、平均粒径の小さな分散液を作製することができ、結晶型も極めて安定に（合成した結晶型を変えることなく）作製することができるものである。

【0 0 6 5】

分散液の作製に関しては一般的な方法が用いられ、前記チタニルフタロシアニン結晶を必要に応じてバインダー樹脂とともに適当な溶剤中にボールミル、アトライター、サンドミル、ビーズミル、超音波などを用いて分散することで得られるものである。この際、バインダー樹脂は感光体の静電特性などにより、また溶媒は顔料へのぬれ性、顔料の分散性などにより選択すればよい。

【0 0 6 6】

既に述べたように、Cu K α 線（波長 1. 5 4 2 Å）に対するブラッグ角 2θ の回折ピーク（ $\pm 0. 2^\circ$ ）として、少なくとも $27. 2^\circ$ に最大回折ピークを有するチタニルフタロシアニン結晶は、熱エネルギー・機械的シェア等のストレスにより他の結晶型に容易に結晶転移をすることが知られている。本願で用いるチタニルフタロシアニン結晶もこの傾向は変わらない。すなわち、微細な粒子を含む分散液を作製するためには、分散方法の工夫も必要であるが、結晶型の安定性と微粒子化はトレード・オフの関係になりがちである。分散条件を最適化することによりこれを回避する方法はあるが、いずれも製造条件を極めて狭くしてしまうものであり、より簡便な方法が望まれている。この問題を解決するために、以下のような方法も有効な手段である。

【0 0 6 7】

すなわち、結晶転移が起こらない範囲でできる限り粒子を微細にした分散液を作製後、適当なフィルターで濾過してしまう方法である。この方法では、残存する目視では観察できない（あるいは粒径測定では検出できない）微量な粗大粒子

をも取り除くことができ、また粒度分布を揃えるという点からも非常に有効な手段である。具体的には、上述のように作製した分散液を有効孔径が $3\ \mu\text{m}$ 以下のフィルターにて濾過する操作を行ない、分散液を完成させるというものである。この方法によっても、粒子サイズの小さな ($0.3\ \mu\text{m}$ 未満、好ましくは $0.25\ \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $0.2\ \mu\text{m}$ 以下) チタニルフタロシアニン結晶のみを含む分散液を作製することができ、これを用いた感光体を搭載使用することにより、本願の効果をより一層顕著にするものである。

【0068】

続いて、本発明に用いられる電子写真感光体について、図面を用いて詳しく説明する。

図7は、本発明に用いられる電子写真感光体の構成例を示す断面図であり、導電性支持体(31)上に、電荷発生材料を主成分とする電荷発生層(35)と、電荷輸送材料を主成分とする電荷輸送層(37)とが、積層された構成をとっている。

また図8は、本発明に用いられる電子写真感光体の別の構成例を示す断面図であり、導電性支持体(31)上に、中間層(33)、電荷発生材料を主成分とする電荷発生層(35)と、電荷輸送材料を主成分とする電荷輸送層(37)とが、積層された構成をとっている。

【0069】

導電性支持体(31)としては、体積抵抗 $10^{10}\ \Omega\cdot\text{cm}$ 以下の導電性を示すもの、例えば、アルミニウム、ニッケル、クロム、ニクロム、銅、金、銀、白金などの金属、酸化スズ、酸化インジウムなどの金属酸化物を、蒸着またはスパッタリングにより、フィルム状もしくは円筒状のプラスチック、紙に被覆したもの、あるいは、アルミニウム、アルミニウム合金、ニッケル、ステンレスなどの板およびそれらを、押し出し、引き抜きなどの工法で素管化後、切削、超仕上げ、研磨などの表面処理した管などを使用することができる。また、特開昭52-36016号公報に開示されたエンドレスニッケルベルト、エンドレスステンレスベルトも導電性支持体(31)として用いることができる。

【0070】

また、これらの中でも陽極酸化皮膜処理を簡便に行なうことのできるアルミニウムからなる円筒状支持体が最も良好に使用できる。ここでいうアルミニウムとは、純アルミ系あるいはアルミニウム合金のいずれをも含むものである。具体的には、JIS1000番台、3000番台、6000番台のアルミニウムあるいはアルミニウム合金が最も適している。陽極酸化皮膜は各種金属、各種合金を電解質溶液中において陽極酸化処理したものであるが、中でもアルミニウムもしくはアルミニウム合金を電解質溶液中で陽極酸化処理を行なったアルマイトと呼ばれる皮膜が本発明に用いる感光体には最も適している。特に、反転現像（ネガ・ポジ現像）に用いた際に発生する点欠陥（黒ポチ、地汚れ）を防止する点で優れている。

【0071】

陽極酸化処理は、クロム酸、硫酸、蔞酸、リン酸、硼酸、スルファミン酸などの酸性浴中において行なわれる。このうち、硫酸浴による処理が最も適している。一例を挙げると、硫酸濃度：10～20%、浴温：5～25℃、電流密度：1～4 A/dm²、電解電圧：5～30 V、処理時間：5～60分程度の範囲で処理が行なわれるが、これに限定するものではない。このように作製される陽極酸化皮膜は、多孔質であり、また絶縁性が高いため、表面が非常に不安定な状況である。このため、作製後の経時変化が存在し、陽極酸化皮膜の物性値が変化しやすい。これを回避するため、陽極酸化皮膜を更に封孔処理することが望ましい。封孔処理には、フッ化ニッケルや酢酸ニッケルを含有する水溶液に陽極酸化皮膜を浸漬する方法、陽極酸化皮膜を沸騰水に浸漬する方法、加圧水蒸気により処理する方法などがある。このうち、酢酸ニッケルを含有する水溶液に浸漬する方法が最も好ましい。

【0072】

封孔処理に引き続き、陽極酸化皮膜の洗浄処理が行なわれる。これは、封孔処理により付着した金属塩等の過剰なものを除去することが主な目的である。これが支持体（陽極酸化皮膜）表面に過剰に残存すると、この上に形成する塗膜の品質に悪影響を与えるだけでなく、一般的に低抵抗成分が残ってしまうため、逆に地汚れの発生原因にもなってしまふ。洗浄は純水1回の洗浄でも構わないが、通

常は他段階の洗浄を行なう。この際、最終の洗浄液が可能な限りきれいな（脱イオンされた）ものであることが好ましい。また、他段階の洗浄工程のうち1工程に接触部材による物理的なこすり洗浄を施すことが望ましい。以上のようにして形成される陽極酸化皮膜の膜厚は、 $5 \sim 15 \mu\text{m}$ 程度が望ましい。これより薄すぎる場合には陽極酸化皮膜としてのバリア性の効果が充分でなく、これより厚すぎる場合には電極としての時定数が大きくなりすぎて、残留電位の発生や感光体のレスポンスが低下する場合がある。

【0073】

この他、上記支持体上に導電性粉体を適当な結着樹脂に分散して塗工したものも、本発明の導電性支持体（31）として用いることができる。この導電性粉体としては、カーボンブラック、アセチレンブラック、またアルミニウム、ニッケル、鉄、ニクロム、銅、亜鉛、銀などの金属粉、あるいは導電性酸化スズ、ITOなどの金属酸化物粉体などが挙げられる。また、同時に用いられる結着樹脂には、ポリスチレン、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、ポリエステル、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリ酢酸ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリアリレート樹脂、フェノキシ樹脂、ポリカーボネート、酢酸セルロース樹脂、エチルセルロース樹脂、ポリビニルブチラル、ポリビニルホルマール、ポリビニルトルエン、ポリ-N-ビニルカルバゾール、アクリル樹脂、シリコーン樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、ウレタン樹脂、フェノール樹脂、アルキッド樹脂などの熱可塑性、熱硬化性樹脂または光硬化性樹脂が挙げられる。このような導電性層は、これらの導電性粉体と結着樹脂を適当な溶剤、例えば、テトラヒドロフラン、ジクロロメタン、メチルエチルケトン、トルエンなどに分散して塗布することにより設けることができる。

【0074】

更に、適当な円筒基体上にポリ塩化ビニル、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリスチレン、ポリ塩化ビニリデン、ポリエチレン、塩化ゴム、ポリテトラフロエチレン系フッ素樹脂などの素材に前記導電性粉体を含有させた熱収縮チューブによって導電性層を設けてなるものも、本発明の導電性支持体（31）として

良好に用いることができる。

【0075】

次に感光層について説明する。感光層は前述のように、電荷発生層（35）と電荷輸送層（37）で構成される積層型が感度、耐久性において優れた特性を示し、良好に使用される。

電荷発生層（35）は、電荷発生物質として、CuK α の特性X線（波長1.542 Å）に対するブラッグ角 2θ の回折ピーク（ $\pm 0.2^\circ$ ）として、少なくとも 27.2° に最大回折ピークを有する結晶型）に変換する工程である。特に、前記結晶型のうち、更に 9.4° 、 9.6° 、 24.0° に主要なピークを有し、かつ最も低角側の回折ピークとして 7.3° にピークを有し、 $7.4\sim 9.4^\circ$ の範囲にピークを有さないチタニルフタロシアニン結晶が良好に用いられ、更に 26.3° にピークを有さないチタニルフタロシアニン結晶は特に良好に用いられる。また、この結晶の一次粒子の平均粒子サイズが $0.3\mu\text{m}$ 未満（好ましくは $0.25\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $0.2\mu\text{m}$ 以下）であることは、本願の効果を一層顕著にするものであり、有効な手段である。

電荷発生層（35）は、前記顔料を必要に応じてバインダー樹脂とともに適当な溶剤中にボールミル、アトライター、サンドミル、超音波などを用いて分散し、これを導電性支持体上に塗布し、乾燥することにより形成される。

【0076】

必要に応じて電荷発生層（35）に用いられる結着樹脂としては、ポリアミド、ポリウレタン、エポキシ樹脂、ポリケトン、ポリカーボネート、シリコン樹脂、アクリル樹脂、ポリビニルブチラル、ポリビニルホルマール、ポリビニルケトン、ポリスチレン、ポリスルホン、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリアクリルアミド、ポリビニルベンザール、ポリエステル、フェノキシ樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリ酢酸ビニル、ポリフェニレンオキシド、ポリアミド、ポリビニルピリジン、セルロース系樹脂、カゼイン、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン等が挙げられる。結着樹脂の量は、電荷発生物質100重量部に対し0～500重量部、好ましくは10～300重量部が適当である。

【0077】

ここで用いられる溶剤としては、例えばイソプロパノール、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチルセルソルブ、酢酸エチル、酢酸メチル、ジクロロメタン、ジクロロエタン、モノクロロベンゼン、シクロヘキサン、トルエン、キシレン、リグロイン等が挙げられる。塗布液の塗工法としては、浸漬塗工法、スプレーコート、ビートコート、ノズルコート、スピナーコート、リングコート等の方法を用いることができる。電荷発生層（35）の膜厚は、0.01～5 μm 程度が適当であり、好ましくは0.1～2 μm である。

【0078】

電荷輸送層（37）は、電荷輸送物質および結着樹脂を適当な溶剤に溶解ないし分散し、これを電荷発生層上に塗布、乾燥することにより形成できる。また、必要により可塑剤、レベリング剤、酸化防止剤等を添加することもできる。

電荷輸送物質には、正孔輸送物質と電子輸送物質とがある。電荷輸送物質としては、例えばクロルアニル、ブロムアニル、テトラシアノエチレン、テトラシアノキノジメタン、2, 4, 7-トリニトロ-9-フルオレノン、2, 4, 5, 7-テトラニトロ-9-フルオレノン、2, 4, 5, 7-テトラニトロキサントン、2, 4, 8-トリニトロチオキサントン、2, 6, 8-トリニトロ-4H-インデノ〔1, 2-b〕チオフェン-4-オン、1, 3, 7-トリニトロジベンゾチオフェン-5, 5-ジオキサイド、ベンゾキノ誘導体等の電子受容性物質が挙げられる。

【0079】

正孔輸送物質としては、ポリ-N-ビニルカルバゾールおよびその誘導体、ポリ- γ -カルバゾリルエチルグルタメートおよびその誘導体、ピレン-ホルムアルデヒド縮合物およびその誘導体、ポリビニルピレン、ポリビニルフェナントレン、ポリシラン、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、モノアリアルアミン誘導体、ジアリアルアミン誘導体、トリアリアルアミン誘導体、スチルベン誘導体、 α -フェニルスチルベン誘導体、ベンジジン誘導体、ジアリアルメタン誘導体、トリアリアルメタン誘導体、9-スチリルアントラセン誘導体、ピラゾリン誘導体、ジビニルベンゼン誘導体、ヒドラゾン誘導

体、インデン誘導体、ブタジェン誘導体、ピレン誘導体等、ビススチルベン誘導体、エナミン誘導体等その他公知の材料が挙げられる。これらの電荷輸送物質は単独、または2種以上混合して用いられる。

【0080】

結着樹脂としてはポリスチレン、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ブタジェン共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、ポリエステル、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリ酢酸ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリアレート、フェノキシ樹脂、ポリカーボネート、酢酸セルロース樹脂、エチルセルロース樹脂、ポリビニルブチラール、ポリビニルホルマール、ポリビニルトルエン、ポリ-N-ビニルカルバゾール、アクリル樹脂、シリコン樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、ウレタン樹脂、フェノール樹脂、アルキッド樹脂等の熱可塑性または熱硬化性樹脂が挙げられる。

電荷輸送物質の量は結着樹脂100重量部に対し、20～300重量部、好ましくは40～150重量部が適当である。また、電荷輸送層の膜厚は5～100 μ m程度とすることが好ましい。

【0081】

ここで用いられる溶剤としては、テトラヒドロフラン、ジオキサン、トルエン、ジクロロメタン、モノクロロベンゼン、ジクロロエタン、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、アセトンなどが用いられる。中でも、環境への負荷低減等の意図から、非ハロゲン系溶媒の使用は望ましいものである。具体的には、テトラヒドロフランやジオキソラン、ジオキサン等の環状エーテルやトルエン、キシレン等の芳香族系炭化水素、及びそれらの誘導体が良好に用いられる。

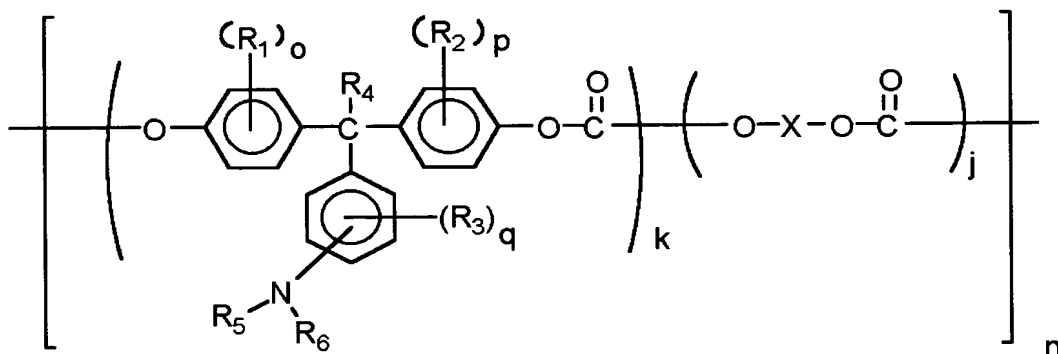
【0082】

また、電荷輸送層には電荷輸送物質としての機能とバインダー樹脂の機能を持った高分子電荷輸送物質も良好に使用される。これら高分子電荷輸送物質から構成される電荷輸送層は耐摩耗性に優れたものである。高分子電荷輸送物質としては、公知の材料が使用できるが、特に、トリアリールアミン構造を主鎖および／または側鎖に含むポリカーボネートが良好に用いられる。中でも、(I)～(X)式で表わされる高分子電荷輸送物質が良好に用いられ、これらを以下に例示し

、具体例を示す。

【0083】

【化1】

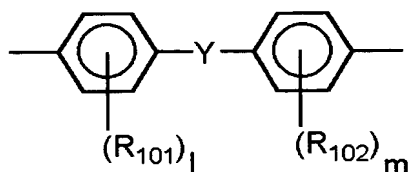


(I)

式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 はそれぞれ独立して置換もしくは無置換のアルキル基又はハロゲン原子、 R_4 は水素原子又は置換もしくは無置換のアルキル基、 R_5 、 R_6 は置換もしくは無置換のアリール基、 o 、 p 、 q はそれぞれ独立して0～4の整数、 k 、 j は組成を表わし、 $0.1 \leq k \leq 1$ 、 $0 \leq j \leq 0.9$ 、 n は繰り返し単位数を表わし、5～5000の整数である。 X は脂肪族の2価基、環状脂肪族の2価基、または下記一般式で表わされる2価基を表わす。

【0084】

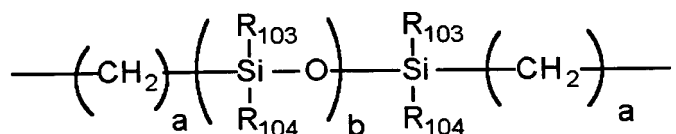
【化2】



R_{101} 、 R_{102} は各々独立して置換もしくは無置換のアルキル基、アリール基またはハロゲン原子を表わす。 l 、 m は0～4の整数、 Y は単結合、炭素原子数1～12の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキレン基、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-CO-O-Z-O-CO-$ （式中 Z は脂肪族の2価基を表わす。）または、

【0085】

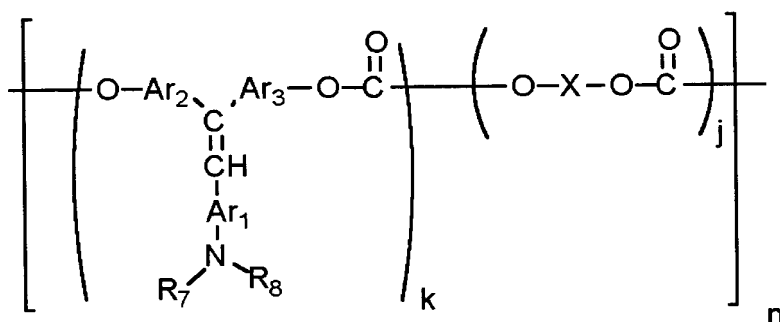
【化3】



(aは1～20の整数、bは1～2000の整数、R₁₀₃、R₁₀₄は置換または無置換のアルキル基又はアリール基を表わす) を表わす。ここで、R₁₀₁とR₁₀₂、R₁₀₃とR₁₀₄は、それぞれ同一でも異なってもよい。)

【0086】

【化4】

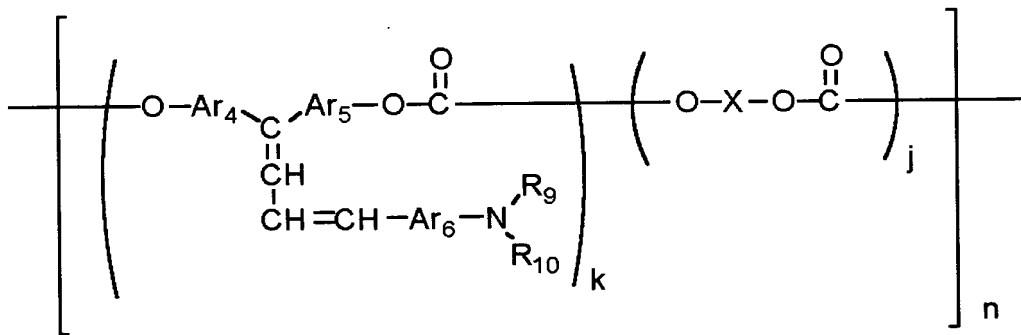


(II)

式中、R₇、R₈は置換もしくは無置換のアリール基、Ar₁、Ar₂、Ar₃は同一又は異なるアリレン基を表わす。X、k、jおよびnは、(I)式の場合と同じである。

【0087】

【化5】



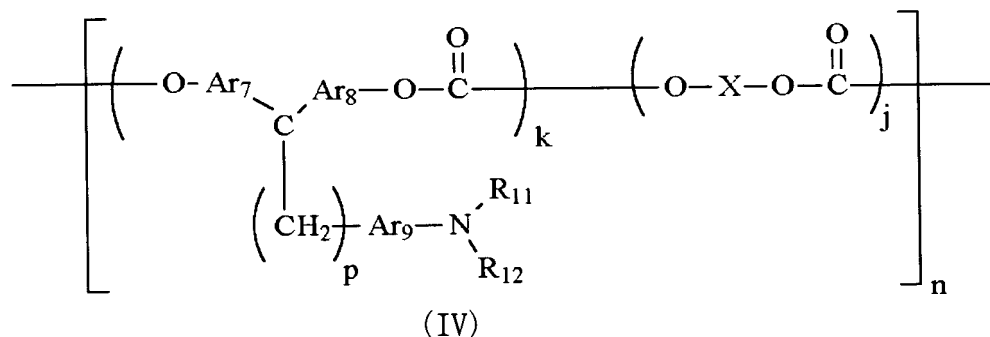
(III)

式中、R₉、R₁₀は置換もしくは無置換のアリール基、Ar₄、Ar₅、A

r_6 は同一又は異なるアリレン基を表わす。X, k, j および n は、(I) 式の場合と同じである。

【0088】

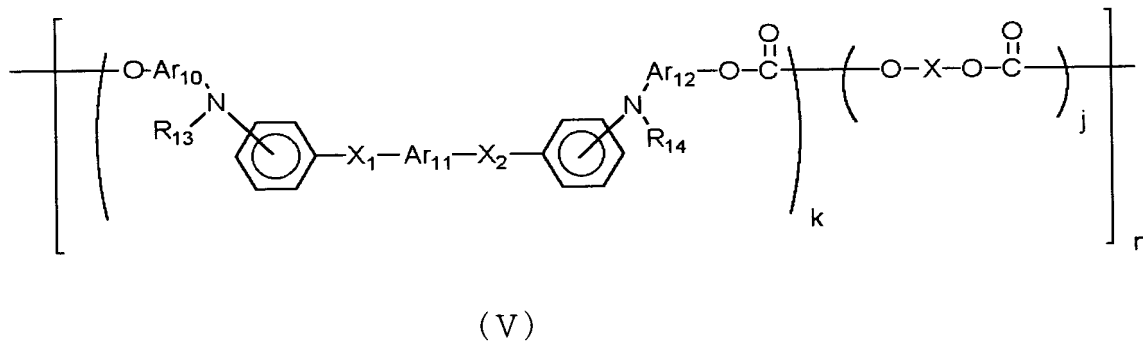
【化6】



式中、 R_{11} , R_{12} は置換もしくは無置換のアリール基、 Ar_7 , Ar_8 , Ar_9 は同一又は異なるアリレン基、 p は 1 ~ 5 の整数を表わす。X, k, j および n は、(I) 式の場合と同じである。

【0089】

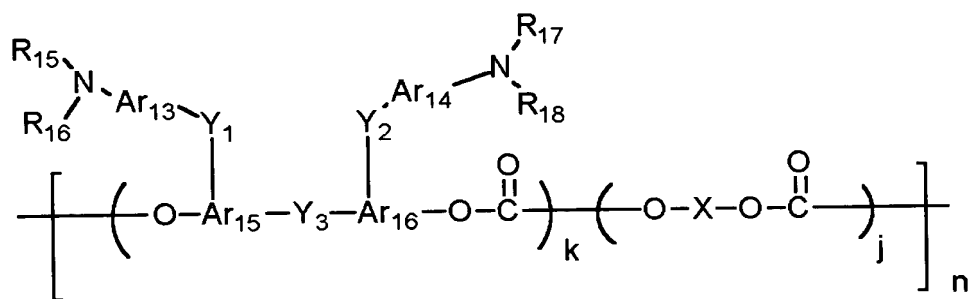
【化7】



式中、 R_{13} , R_{14} は置換もしくは無置換のアリール基、 Ar_{10} , Ar_{11} , Ar_{12} は同一又は異なるアリレン基、 X_1 , X_2 は置換もしくは無置換のエチレン基、又は置換もしくは無置換のビニレン基を表わす。X, k, j および n は、(I) 式の場合と同じである。

【0090】

【化 8】

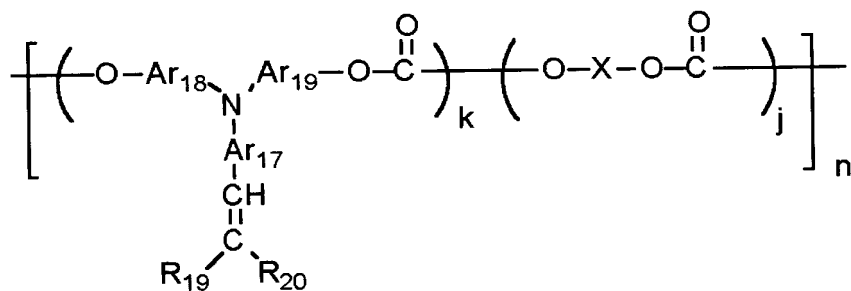


(VI)

式中、 R_{15} 、 R_{16} 、 R_{17} 、 R_{18} は置換もしくは無置換のアリール基、 Ar_{13} 、 Ar_{14} 、 Ar_{15} 、 Ar_{16} は同一又は異なるアリレン基、 Y_1 、 Y_2 、 Y_3 は単結合、置換もしくは無置換のアルキレン基、置換もしくは無置換のシクロアルキレン基、置換もしくは無置換のアルキレンエーテル基、酸素原子、硫黄原子、ビニレン基を表わし同一であっても異なってもよい。 X 、 k 、 j および n は、(I)式の場合と同じである。

【0091】

【化 9】

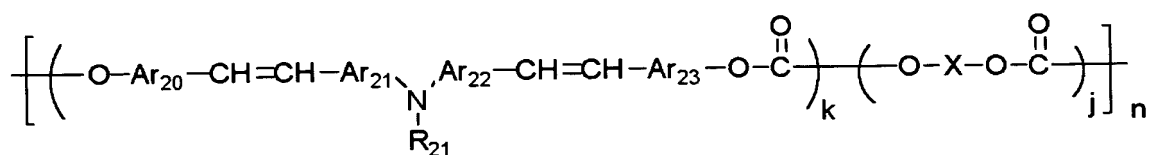


(VII)

式中、 R_{19} 、 R_{20} は水素原子、置換もしくは無置換のアリール基を表わし、 R_{19} と R_{20} は環を形成していてもよい。 Ar_{17} 、 Ar_{18} 、 Ar_{19} は同一又は異なるアリレン基を表わす。 X 、 k 、 j および n は、(I)式の場合と同じである。

【0092】

【化 10】



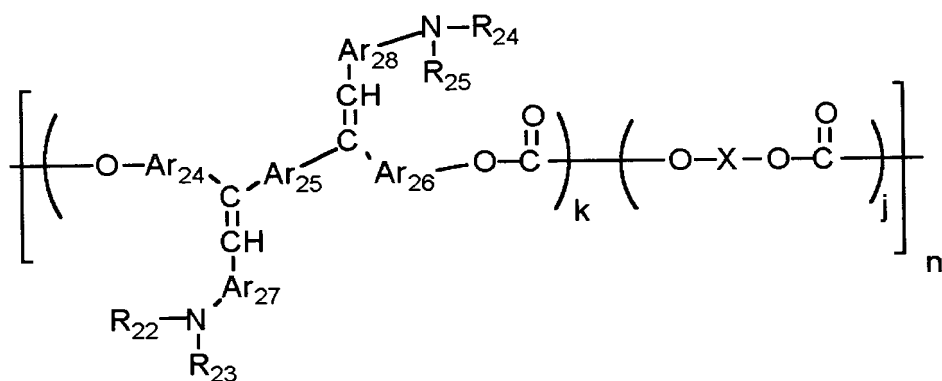
(VIII)

【0093】

式中、 R_{21} は置換もしくは無置換のアリール基、 Ar_{20} , Ar_{21} , Ar_{22} , Ar_{23} は同一又は異なるアリレン基を表わす。X, k, j および n は、(I) 式の場合と同じである。

【0094】

【化 11】

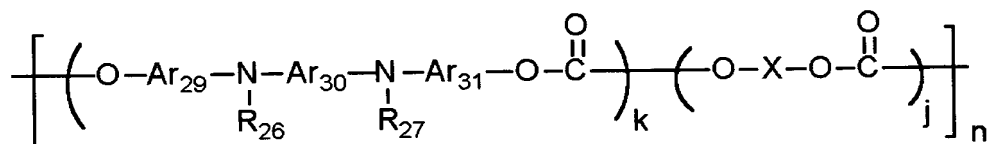


(IX)

式中、 R_{22} , R_{23} , R_{24} , R_{25} は置換もしくは無置換のアリール基、 Ar_{24} , Ar_{25} , Ar_{26} , Ar_{27} , Ar_{28} は同一又は異なるアリレン基を表わす。X, k, j および n は、(I) 式の場合と同じである。

【0095】

【化 12】



(X)

式中、 R_{26} , R_{27} は置換もしくは無置換のアリール基、 Ar_{29} , Ar_{30} , Ar_{31} は同一又は異なるアリレン基を表わす。X, k, j および n は、(I) 式の場合と同じである。

0, $A r_{31}$ は同一又は異なるアリレン基を表わす。X, k, j および n は、(I) 式の場合と同じである。

【0096】

また、電荷輸送層に使用される高分子電荷輸送物質として、上述の高分子電荷輸送物質の他に、電荷輸送層の成膜時には電子供与性基を有するモノマーあるいはオリゴマーの状態、成膜後に硬化反応あるいは架橋反応をさせることで、最終的に2次元あるいは3次元の架橋構造を有する重合体も含むものである。

これら電子供与性基を有する重合体から構成される電荷輸送層、あるいは架橋構造を有する重合体は耐摩耗性に優れたものである。通常、電子写真プロセスにおいては、帯電電位（未露光部電位）は一定であるため、繰り返し使用により感光体の表面層が摩耗すると、その分だけ感光体にかかる電界強度が高くなってしまふ。この電界強度の上昇に伴い、地汚れの発生頻度が高くなるため、感光体の耐摩耗性が高いことは、地汚れに対して有利である。これら電子供与性基を有する重合体から構成される電荷輸送層は、自身が高分子化合物であるため成膜性に優れ、低分子分散型高分子からなる電荷輸送層に比べ、電荷輸送部位を高密度に構成することが可能で電荷輸送能に優れたものである。このため、高分子電荷輸送物質を用いた電荷輸送層を有する感光体には高速応答性が期待できる。

【0097】

その他の電子供与性基を有する重合体としては、公知単量体の共重合体や、ブロック重合体、グラフト重合体、スターポリマーや、また、例えば特開平3-109406号公報、特開2000-206723号公報、特開2001-34001号公報等に記載されているような電子供与性基を有する架橋重合体などを用いることも可能である。

【0098】

本発明において電荷輸送層（37）中に可塑剤やレベリング剤を添加してもよい。可塑剤としては、ジブチルフタレート、ジオクチルフタレートなど一般の樹脂の可塑剤として使用されているものがそのまま使用でき、その使用量は、結着樹脂に対して0～30重量%程度が適当である。レベリング剤としては、ジメチルシリコンオイル、メチルフェニルシリコンオイルなどのシリコンオイル

類や、側鎖にパーフルオロアルキル基を有するポリマーあるいは、オリゴマーが使用され、その使用量は結着樹脂に対して、0～1重量%が適当である。

【0099】

本発明の電子写真感光体には、導電性支持体(31)と感光層との間に中間層を設けることができる。中間層は一般には樹脂を主成分とするが、これらの樹脂はその上に感光層を溶媒で塗布することを考えると、一般の有機溶剤に対して耐溶剤性の高い樹脂であることが望ましい。このような樹脂としては、ポリビニルアルコール、カゼイン、ポリアクリル酸ナトリウム等の水溶性樹脂、共重合ナイロン、メトキシメチル化ナイロン等のアルコール可溶性樹脂、ポリウレタン、メラミン樹脂、フェノール樹脂、アルキッドーメラミン樹脂、エポキシ樹脂等、三次元網目構造を形成する硬化型樹脂等が挙げられる。また、中間層にはモアレ防止、残留電位の低減等のために酸化チタン、シリカ、アルミナ、酸化ジルコニウム、酸化スズ、酸化インジウム等で例示できる金属酸化物の微粉末顔料を加えてもよい。

【0100】

これらの中間層は前述の感光層の如く適当な溶媒、塗工法を用いて形成することができる。更に本発明の中間層として、シランカップリング剤、チタンカップリング剤、クロムカップリング剤等を使用することもできる。その他、本発明の中間層には、 Al_2O_3 を陽極酸化にて設けたものや、ポリパラキシリレン(パリレン)等の有機物や SiO_2 、 SnO_2 、 TiO_2 、ITO、 CeO_2 等の無機物を真空薄膜作成法にて設けたものも良好に使用できる。このほかにも公知のものを用いることができる。中間層の膜厚は0～5 μm が適当である。

【0101】

本発明の電子写真感光体には、感光層保護の目的で、保護層が感光層の上に設けられることもある。近年、日常的にコンピュータの使用が行なわれるようになり、プリンタによる高速出力とともに、装置の小型化も望まれている。したがって、保護層を設け、耐久性を向上させることによって、本発明の高感度で異常欠陥のない感光体を有用に用いることができる。

【0102】

本発明の感光体においては、感光層保護の目的で、保護層（３９）が感光層の上に設けられることもある。保護層（３９）に使用される材料としてはＡＢＳ樹脂、ＡＣＳ樹脂、オレフィン－ビニルモノマー共重合体、塩素化ポリエーテル、アリル樹脂、フェノール樹脂、ポリアセタール、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリアクリレート、ポリアリルスルホン、ポリブチレン、ポリブチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエーテルスルホン、ポリエチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリイミド、アクリル樹脂、ポリメチルベンテン、ポリプロピレン、ポリフェニレンオキシド、ポリスルホン、ポリスチレン、ＡＳ樹脂、ブタジエン－スチレン共重合体、ポリウレタン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、エポキシ樹脂等の樹脂が挙げられる。中でも、ポリカーボネートもしくはポリアリレートが最も良好に使用できる。

【０１０３】

保護層にはその他、耐摩耗性を向上する目的でポリテトラフルオロエチレンのような弗素樹脂、シリコン樹脂、及びこれらの樹脂に酸化チタン、酸化錫、チタン酸カリウム、シリカ等の無機フィラー、また有機フィラーを分散したもの等を添加することができる。

また、感光体の保護層に用いられるフィラー材料のうち有機性フィラー材料としては、ポリテトラフルオロエチレンのようなフッ素樹脂粉末、シリコン樹脂粉末、α－カーボン粉末等が挙げられ、無機性フィラー材料としては、銅、スズ、アルミニウム、インジウムなどの金属粉末、シリカ、酸化錫、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化インジウム、酸化アンチモン、酸化ビスマス、アンチモンをドーブした酸化錫、錫をドーブした酸化インジウム等の金属酸化物、チタン酸カリウムなどの無機材料が挙げられる。特に、フィラーの硬度の点からは、この中でも無機材料を用いることが有利である。特に、シリカ、酸化チタン、アルミナが有効に使用できる。

【０１０４】

保護層中のフィラー濃度は使用するフィラー種により、また感光体を使用する電子写真プロセス条件によっても異なるが、保護層の最表層側において全固形分に対するフィラーの比で５重量％以上、好ましくは１０重量％以上、５０重量％

以下、より好ましくは30重量%以下程度が良好である。

【0105】

また、使用するフィラーの体積平均粒径は、 $0.1\mu\text{m}\sim 2\mu\text{m}$ の範囲が良好に使用され、好ましくは $0.3\mu\text{m}\sim 1\mu\text{m}$ の範囲である。この場合、平均粒径が小さすぎると耐摩耗性が十分に発揮されず、大きすぎると塗膜の表面性が悪くなったり、塗膜そのものが形成できなかつたりするからである。

なお、本発明におけるフィラーの平均粒径とは、特別な記載のない限り体積平均粒径であり、超遠心式自動粒度分布測定装置：CAPA-700（堀場製作所製）により求めたものである。この際、累積分布の50%に相当する粒子径（Median系）として算出されたものである。また、同時に測定される各々の粒子の標準偏差が $1\mu\text{m}$ 以下であることが重要である。これ以上の標準偏差の値である場合には、粒度分布が広すぎて、本発明の効果が顕著に得られなくなってしまう場合がある。

【0106】

また、本発明で使用するフィラーのpHも解像度やフィラーの分散性に大きく影響する。その理由の一つとしては、フィラー、特に金属酸化物は製造時に塩酸等が残存することが考えられる。その残存量が多い場合には、画像ボケの発生は避けられず、またそれは残存量によってはフィラーの分散性にも影響を及ぼす場合がある。

【0107】

もう一つの理由としては、フィラー、特に金属酸化物の表面における帯電性の違いによるものである。通常、液体中に分散している粒子はプラスあるいはマイナスに帯電しており、それを電氣的に中性に保とうとして反対の電荷を持つイオンが集まり、そこで電気二重層が形成されることによって粒子の分散状態を安定化している。粒子から遠ざかるに従いその電位（ゼータ電位）は徐々に低くなり、粒子から十分に離れて電氣的に中性である領域の電位はゼロとなる。したがって、ゼータ電位の絶対値の増加によって、粒子の反発力が高くなることによって安定性は高くなり、ゼロに近づくに従い凝集しやすく不安定になる。一方、系のpH値によってゼータ電位は大きく変動し、あるpH値において電位はゼロとな

り等電点を持つことになる。したがって、系の等電点からできるだけ遠ざけて、ゼータ電位の絶対値を高めることによって分散系の安定化が図られることになる。

【0108】

本発明の構成においては、フィラーとしては前述の等電点における pH が、少なくとも 5 以上を示すものが画像ボケ抑制の点から好ましく、より塩基性を示すフィラーであるほどその効果が高くなる傾向があることが確認された。等電点における pH が高い塩基性を示すフィラーは、系が酸性であった方がゼータ電位はより高くなることにより、分散性及びその安定性は向上することになる。

ここで、本発明におけるフィラーの pH は、ゼータ電位から等電点における pH 値を記載した。この際、ゼータ電位の測定は、大塚電子（株）製レーザーゼータ電位計にて測定した。

【0109】

更に、画像ボケが発生しにくいフィラーとしては、電気絶縁性が高いフィラー（比抵抗が $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上）が好ましく、フィラーの pH が 5 以上を示すものやフィラーの誘電率が 5 以上を示すものが特に有効に使用できる。また、pH が 5 以上のフィラーあるいは誘電率が 5 以上のフィラーを単独で使用することはもちろん、pH が 5 以下のフィラーと pH が 5 以上のフィラーとを 2 種類以上を混合したり、誘電率が 5 以下のフィラーと誘電率が 5 以上のフィラーとを 2 種類以上混合したりして用いることも可能である。また、これらのフィラーの中でも高い絶縁性を有し、熱安定性が高い上に、耐摩耗性が高い六方細密構造である α 型アルミナは、画像ボケの抑制や耐摩耗性の向上の点から特に有用である。

【0110】

本発明において使用するフィラーの比抵抗は以下のように定義される。フィラーのような粉体は、充填率によりその比抵抗値が異なるので、一定の条件下で測定する必要がある。本発明においては、特開平 5-94049 号公報（図 1）、特開平 5-113688 号公報（図 1）に示された測定装置と同様の構成の装置を用いて、フィラーの比抵抗値を測定し、この値を用いた。測定装置において、電極面積は 4.0 cm^2 である。測定前に片側の電極に 4 kg の荷重を 1 分間か

け、電極間距離が4 mmになるように試料量を調節する。測定の際は、上部電極の重量（1 kg）の荷重状態で測定を行ない、印加電圧は100 Vにて測定する。10⁶ Ω・cm以上の領域は、HIGH RESISTANCE METER（横河ヒューレットパカード）、それ以下の領域についてはデジタルマルチメーター（フルーク）により測定した。これにより得られた比抵抗値を本発明の云うところの比抵抗値と定義するものである。

【0111】

フィラーの誘電率は以下のように測定した。上述のような比抵抗の測定と同様なセルを用い、荷重をかけた後に、静電容量を測定し、これより誘電率を求めた。静電容量の測定は、誘電体損測定器（安藤電気）を使用した。

【0112】

更に、これらのフィラーは少なくとも一種の表面処理剤で表面処理させることが可能であり、そうすることがフィラーの分散性の面から好ましい。フィラーの分散性の低下は残留電位の上昇だけでなく、塗膜の透明性の低下や塗膜欠陥の発生、さらには耐摩耗性の低下をも引き起こすため、高耐久化あるいは高画質化を妨げる大きな問題に発展する可能性がある。表面処理剤としては、従来用いられている表面処理剤すべてを使用することができるが、フィラーの絶縁性を維持できる表面処理剤が好ましい。例えば、チタネート系カップリング剤、アルミニウム系カップリング剤、ジルコアルミネート系カップリング剤、高級脂肪酸等、あるいはこれらとシランカップリング剤との混合処理や、Al₂O₃、TiO₂、ZrO₂、シリコーン、ステアリン酸アルミニウム等、あるいはそれらの混合処理がフィラーの分散性及び画像ボケの点からより好ましい。シランカップリング剤による処理は、画像ボケの影響が強くなるが、上記の表面処理剤とシランカップリング剤との混合処理を施すことによりその影響を抑制できる場合がある。表面処理量については、用いるフィラーの平均一次粒径によって異なるが、3～30 wt %が適しており、5～20 wt %がより好ましい。表面処理量がこれよりも少ないとフィラーの分散効果が得られず、また多すぎると残留電位の著しい上昇を引き起こす。これらフィラー材料は単独もしくは2種類以上混合して用いられる。フィラーの表面処理量に関しては、上述のようにフィラー量に対する使用

する表面処理剤の重量比で定義される。

【0113】

これらフィラー材料は、適当な分散機を用いることにより分散できる。また、保護層の透過率の点から使用するフィラーは1次粒子レベルまで分散され、凝集体が少ない方が好ましい。

また、保護層(39)には残留電位低減、応答性改良のため、電荷輸送物質を含有しても良い。電荷輸送物質は、電荷輸送層の説明のところに記載した材料を用いることができる。電荷輸送物質として、低分子電荷輸送物質を用いる場合には、保護層中における濃度傾斜を設けても構わない。耐摩耗性向上のため、表面側を低濃度にすることは有効な手段である。ここでいう濃度とは、保護層を構成する全材料の総重量に対する低分子電荷輸送物質の重量の比を表わし、濃度傾斜とは上記重量比において表面側において濃度が低くなるような傾斜を設けることを示す。また、高分子電荷輸送物質を用いることは、感光体の耐久性を高める点で非常に有利である。

【0114】

保護層の形成法としては通常塗布法が採用される。なお保護層の厚さは0.1～10 μ m程度が適当である。また、以上のほかに真空薄膜作成法にて形成したa-C、a-SiCなど公知の材料を保護層として用いることができる。

上述したように、感光層(電荷輸送層)に高分子電荷輸送物質を使用したり、あるいは感光体の表面に保護層を設けることは、各々の感光体の耐久性(耐摩耗性)を高めるだけでなく、後述のようなタンデム型フルカラー画像形成装置中で使用される場合には、モノクロ画像形成装置にはない新たな効果をも生み出すものである。

【0115】

フルカラーの画像の場合、様々な形態の画像が入力されるが、逆に定型的な画像も入力される場合がある。例えば、日本語の文書等における検印の存在などである。検印のようなものは通常、画像領域の端の方に位置され、また使用される色も限定される。ランダムな画像が常に書き込まれているような状態においては、画像形成要素中の感光体には、平均的に画像書き込み、現像、転写が行なわれ

ることになるが、上述のように特定の部分に数多くの画像形成が繰り返されたり、特定の画像形成要素ばかり使用された場合には、その耐久性のバランスを欠くことにつながる。このような状態で表面の耐久性（物理的・化学的・機械的）の小さな感光体が使用された場合には、この差が顕著になり、画像上の問題になりやすい。一方、感光体を高耐久化した場合には、このような局所的な変化量が小さく、結果的に画像上の欠陥として現われにくくなるため、高耐久化を実現すると共に、出力画像の安定性をも増すことになり、非常に有効である。

【0 1 1 6】

【実施例】

以下、本発明を実施例を挙げて説明するが、本発明が実施例により制約を受けるものではない。なお、部はすべて重量部である。

まず、本発明に用いたチタニルフタロシアニン結晶（以下、顔料と呼ぶ場合あり）の合成例について述べる。

（合成例 1）

1、3-ジイミノイソインドリン 29.2 g とスルホラン 200 ml を混合し、窒素気流下でチタニウムテトラブトキシド 20.4 g を滴下する。滴下終了後、徐々に 180℃ まで昇温し、反応温度を 170℃～180℃ の間に保ちながら 5 時間攪拌して反応を行なった。反応終了後、放冷した後析出物を濾過し、クロロホルムで粉体が青色になるまで洗浄し、つぎにメタノールで数回洗浄し、さらに 80℃ の熱水で数回洗浄した後乾燥し、粗チタニルフタロシアニンを得た。粗チタニルフタロシアニンを 20 倍量の濃硫酸に溶解し、100 倍量の氷水に攪拌しながら滴下し、析出した結晶をろ過、ついで洗浄液が中性になるまで水洗いを繰り返し、チタニルフタロシアニン顔料のウェットケーキを得た。得られたこのウェットケーキ 2 g をテトラヒドロフラン 20 g に投入し、4 時間攪拌を行なった後、濾過を行ない、乾燥して、本発明で用いるチタニルフタロシアニン結晶を得た。

【0 1 1 7】

得られたチタニルフタロシアニン結晶の粉末を、下記の条件により X 線回折スペクトル測定したところ、Cu-K α 線（波長 1.542 Å）に対するブラッグ

角 2θ が $27.2 \pm 0.2^\circ$ に最大ピークと最低角 $7.3 \pm 0.2^\circ$ にピークを有し、かつ $7.4 \sim 9.4^\circ$ の範囲にピークを有さないチタニルフタロシアニン結晶を得られた。その結果を図9に示す。

(X線回折スペクトル測定条件)

X線管球: Cu

電圧: 50 kV

電流: 30 mA

走査速度: 2° / 分

走査範囲: $3^\circ \sim 40^\circ$

時定数: 2 秒

【0118】

(合成例2)

特開平1-299874号(特許第2512081号)公報、実施例1に記載の方法に準じて、顔料を作製した。すなわち、先の合成例1で作製したウェットケーキを乾燥し、乾燥物1gをポリエチレングリコール50gに加え、100gのガラスビーズと共に、サンドミルを行なった。結晶転移後、希硫酸、水酸化アンモニウム水溶液で順次洗浄し、乾燥して顔料を得た。

【0119】

(合成例3)

特開平3-269064号(特許第2584682号)公報、製造例1に記載の方法に準じて、顔料を作製した。すなわち、先の合成例1で作製したウェットケーキを乾燥し、乾燥物1gをイオン交換水10gとモノクロルベンゼン1gの混合溶媒中で1時間攪拌(50°C)した後、メタノールとイオン交換水で洗浄し、乾燥して顔料を得た。

【0120】

(合成例4)

特開平2-8256号(特公平7-91486号)公報の製造例に記載の方法に準じて、顔料を作製した。すなわち、フタロジニトリル9.8gと1-クロロナフタレン75mlを攪拌混合し、窒素気流下で四塩化チタン2.2mlを滴下

する。滴下終了後、徐々に 2 0 0℃まで昇温し、反応温度を 2 0 0℃～2 2 0℃の間に保ちながら 3 時間攪拌して反応を行なった。反応終了後、放冷し 1 3 0℃になったところ熱時ろ過し、次いで 1-クロロナフタレンで粉体が青色になるまで洗浄、次にメタノールで数回洗浄し、さらに 8 0℃の熱水で数回洗浄した後、乾燥し顔料を得た。

【0 1 2 1】

(合成例 5)

特開昭 6 4 - 1 7 0 6 6 号 (特公平 7 - 9 7 2 2 1 号) 公報、合成例 1 に記載の方法に準じて、顔料を作製した。すなわち、 α 型 TiOPc 5 部を食塩 1 0 g およびアセトフェノン 5 g と共にサンドグラインダーにて 1 0 0℃にて 1 0 時間結晶変換処理を行なった。これをイオン交換水及びメタノールで洗浄し、希硫酸水溶液で精製し、イオン交換水で酸分がなくなるまで洗浄した後、乾燥して顔料を得た。

【0 1 2 2】

(合成例 6)

特開平 1 1 - 5 9 1 9 号 (特許第 3 0 0 3 6 6 4 号) 公報、実施例 1 に記載の方法に準じて、顔料を作製した。すなわち、O-フタロジニトリル 2 0 . 4 部、四塩化チタン部 7 . 6 部をキノリン 5 0 部中で 2 0 0℃にて 2 時間加熱反応後、水蒸気蒸留で溶媒を除き、2 %塩化水溶液、続いて 2 %水酸化ナトリウム水溶液で精製し、メタノール、N, N-ジメチルホルムアミドで洗浄後、乾燥し、チタニルフタロシアニンを得た。このチタニルフタロシアニン 2 部を 5℃の 9 8 %硫酸 4 0 部の中に少しずつ溶解し、その混合物を約 1 時間、5℃以下の温度を保ちながら攪拌する。続いて硫酸溶液を高速攪拌した 4 0 0 部の氷水中に、ゆっくりと注入し、析出した結晶を濾過する。結晶を酸が残量しなくなるまで蒸留水で洗浄し、ウェットケーキを得る。そのケーキを THF 1 0 0 部中で約 5 時間攪拌を行ない、ろ過、THF による洗浄を行ない乾燥後、顔料を得た。

【0 1 2 3】

(合成例 7)

特開平 3 - 2 5 5 4 5 6 号 (特許第 3 0 0 5 0 5 2 号) 公報、合成例 2 に記載

の方法に準じて、顔料を作製した。すなわち、左記の合成例 1 で作製したウェットケーキ 10 部を塩化ナトリウム 15 部とジエチレングリコール 7 部に混合し、80℃の加熱下で自動乳鉢により 60 時間ミリング処理を行なった。次に、この処理品に含まれる塩化ナトリウムとジエチレングリコールを完全に除去するために十分な水洗を行なった。これを減圧乾燥した後にシクロヘキサノン 200 部と直径 1 mm のガラスビーズを加えて、30 分間サンドミルにより処理を行ない、顔料を得た。

【0124】

以上の合成例 2～7 で作製した顔料は、先程と同様の方法で X 線回折スペクトルを測定し、それぞれの公報に記載のスペクトルと同様であることを確認した。表 1 にそれぞれの X 線回折スペクトルと合成例 1 で得られた顔料の X 線回折スペクトルのピーク位置の特徴を示す。

【0125】

【表 1】

	最大 ピーク	最低角 ピーク	9.4 ° のピーク	9.6 ° のピーク	7.4～9.4° の範囲のピーク	26.3° の ピーク
合成例 1	27.2°	7.3°	あり	あり	なし	なし
合成例 2	27.2°	7.3°	なし	なし	なし	なし
合成例 3	27.2°	9.6°	あり	あり	なし	なし
合成例 4	27.2°	7.4°	なし	あり	なし	なし
合成例 5	27.2°	7.3°	あり	あり	あり(7.5°)	なし
合成例 6	27.2°	7.5°	なし	あり	あり(7.5°)	なし
合成例 7	27.2°	7.4°	なし	なし	あり(9.2°)	あり

【0126】

(合成例 8)

1、3-ジイミノイソインドリン 292 部とスルホラン 1800 部を混合し、窒素気流下でチタニウムテトラブトキシド 204 部を滴下する。滴下終了後、徐

々に 180℃まで昇温し、反応温度を 170℃～180℃の間に保ちながら 5 時間攪拌して反応を行なった。反応終了後、放冷した後析出物を濾過し、クロロホルムで粉体が青色になるまで洗浄し、つぎにメタノールで数回洗浄し、さらに 80℃の熱水で数回洗浄した後乾燥し、粗チタニルフタロシアニンを得た。

得られた熱水洗浄処理した粗チタニルフタロシアニ顔料のうち 60 部を 96%硫酸 1000 部に 3～5℃下攪拌、溶解し、濾過した。得られた硫酸溶液を氷水 35000 部中に攪拌しながら滴下し、析出した結晶を濾過、ついで洗浄液が中性になるまで水洗を繰り返し、チタニルフタロシアニ顔料の水ペーストを得た。

【0127】

この水ペーストにテトラヒドロフラン 1500 部を加え、室温下でホモミキサー（ケニス、MARKII f モデル）により強烈に攪拌（2000 rpm）し、ペーストの濃紺色の色が淡い青色に変化したら（攪拌開始後 20 分）、攪拌を停止し、直ちに減圧濾過を行なった。濾過装置上で得られた結晶をテトラヒドロフランで洗浄し、顔料のウェットケーキ 98 部を得た。これを減圧下（5 mmHg）、70℃で 2 日間乾燥して、チタニルフタロシアニ結晶 78 部を得た。

このチタニルフタロシアニ結晶の X 線回折スペクトルを先ほどと同様に測定した結果、合成例 1 で作製したチタニルフタロシアニ結晶と同じスペクトルが得られた。

【0128】

（感光体作製例 1）

直径 60 mm のアルミニウムシリンダー（JIS 1050）に、下記組成の下引き層塗工液、電荷発生層塗工液、および電荷輸送層塗工液を、順次塗布・乾燥し、3.5 μm の下引き層、電荷発生層、25 μm の電荷輸送層を形成し、積層感光体を作製した（感光体 1 とする）。なお、電荷発生層の膜厚は、780 nm における電荷発生層の透過率が 20% になるように調整した。電荷発生層の透過率は、下記組成の電荷発生層塗工液を、ポリエチレンテレフタレートフィルムを巻き付けたアルミシリンダーに感光体作製と同じ条件で塗工を行ない、比較対照を電荷発生層を塗工していないポリエチレンテレフタレートフィルムとし、市販

の分光光度計（島津：UV-3100）にて、780 nmの透過率を評価した。

【0129】

◎下引き層塗工液

酸化チタン（CR-EL：石原産業社製）	70部
アルキッド樹脂	15部
[ベッコライトM6401-50-S（固形分50%）、大日本インキ化学工業製]	
メラミン樹脂	10部
[スーパーベッカミンL-121-60（固形分60%）、大日本インキ化学工業製]	
2-ブタノン	100部

【0130】

◎電荷発生層塗工液

下記組成の分散液を下に示す条件のビーズミリングにより作製した。

合成例1で作製したチタニルフタロシアニン顔料	15部
ポリビニルブチラール（積水化学製：BX-1）	10部
2-ブタノン	280部

市販のビーズミル分散機に直径0.5 mmのPSZボールを用い、ポリビニルブチラールを溶解した2-ブタノンおよび顔料を全て投入し、ローター回転数1500 r. p. m. にて30分間分散を行ない、分散液を作製した。

作製した分散液中のチタニルフタロシアニン結晶粒子サイズを堀場製作所：CAPA-700で測定した。その結果、平均粒径は0.25 μ mであった。

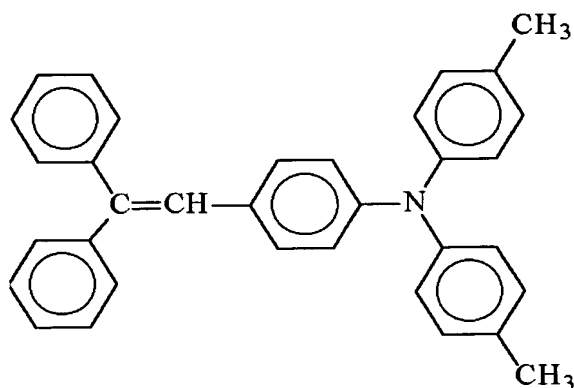
【0131】

◎電荷輸送層塗工液

ポリカーボネート（TS2050：帝人化成社製）	10部
下記構造式の電荷輸送物質	7部

【0132】

【化 13】



塩化メチレン

80部

【0133】

(感光体作製例 2～7)

感光体作製例 1 で使用した電荷発生層塗工液に用いたチタニルフタロシアニン顔料（合成例 1 で作製）をそれぞれ、合成例 2～7 で作製したチタニルフタロシアニン顔料に変更した以外は、感光体作製例 1 と同様に感光体を作製した。なお、電荷発生層の膜厚は、感光体作製例 1 と同様に、すべての塗工液を用いた場合に 780 nm の透過率が 20 % になるように調整した。

感光体作製例 2～7 で使用した電荷発生層塗工液の平均粒子サイズは、先ほどと同様に堀場製作所：CAPA-700 で測定した。その結果、各塗工液の平均粒径は以下の通りであった。

作製例 2 : 0.26 μm 作製例 3 : 0.30 μm 作製例 4 : 0.28 μm 作製例 5 : 0.24 μm 作製例 6 : 0.27 μm 作製例 7 : 0.24 μm

【0134】

(実施例 1 および比較例 1～13)

以上のように作製した感光体作製例 1～7 の電子写真感光体を図 1 に示す電子写真装置（露光－現像間は、150 msec）に搭載し、画像露光光源を 780

nmの半導体レーザー（ポリゴン・ミラーによる画像書き込み）として、600 dpiの解像度で書き込みを行ない、帯電部材として接触方式の帯電ローラを用い、下記の帯電、露光条件にて、1ドットライン画像およびベタ画像を出力した。また、同時に、現像部位置における感光体の表面電位（未露光部および画像露光部）を測定するために、現像器が装着される位置に電位計がセットできるような治具を用いて、感光体の表面電位を測定した。露光部電位の測定においては、所定の光量にてベタ書き込みを行なった場合の表面電位を測定した。以上の結果を表2に示す。

【0135】**<帯電条件>**

DCバイアス：-900V

ACバイアス：2.0kV（peak to peak）、周波数：1.5kHz

<画像露光条件>

感光体表面での露光エネルギーとして、4.5erg./cm²、6.0erg./cm²の2条件

【0136】

【表 2】

	感光体	顔料	露光量 (erg./cm ²)	未露光部 電位 (-V)	露光部 電位 (-V)	画像評価
実施例1	作製例 1	合成例1	4.5	900	110	良好
比較例1	作製例 2	合成例2	4.5	900	170	画像濃度低下
比較例2	作製例 3	合成例3	4.5	900	150	画像濃度低下
比較例3	作製例 4	合成例4	4.5	900	160	画像濃度低下
比較例4	作製例 5	合成例5	4.5	900	140	画像濃度低下
比較例5	作製例 6	合成例6	4.5	900	160	画像濃度低下
比較例6	作製例 7	合成例7	4.5	900	150	画像濃度低下
比較例7	作製例 1	合成例1	6.0	900	110	ライン太りの発生
比較例8	作製例 2	合成例2	6.0	900	140	ライン太りの発生
比較例9	作製例 3	合成例3	6.0	900	130	ライン太りの発生
比較例10	作製例 4	合成例4	6.0	900	130	ライン太りの発生
比較例11	作製例 5	合成例5	6.0	900	120	ライン太りの発生
比較例12	作製例 6	合成例6	6.0	900	140	ライン太りの発生
比較例13	作製例 7	合成例7	6.0	900	130	ライン太りの発生

【0137】

(感光体作製例8)

感光体作製例1における電荷輸送層塗工液を以下の組成のものに変更した以外は、感光体作製例1と同様に感光体を作製した。

◎電荷輸送層塗工液

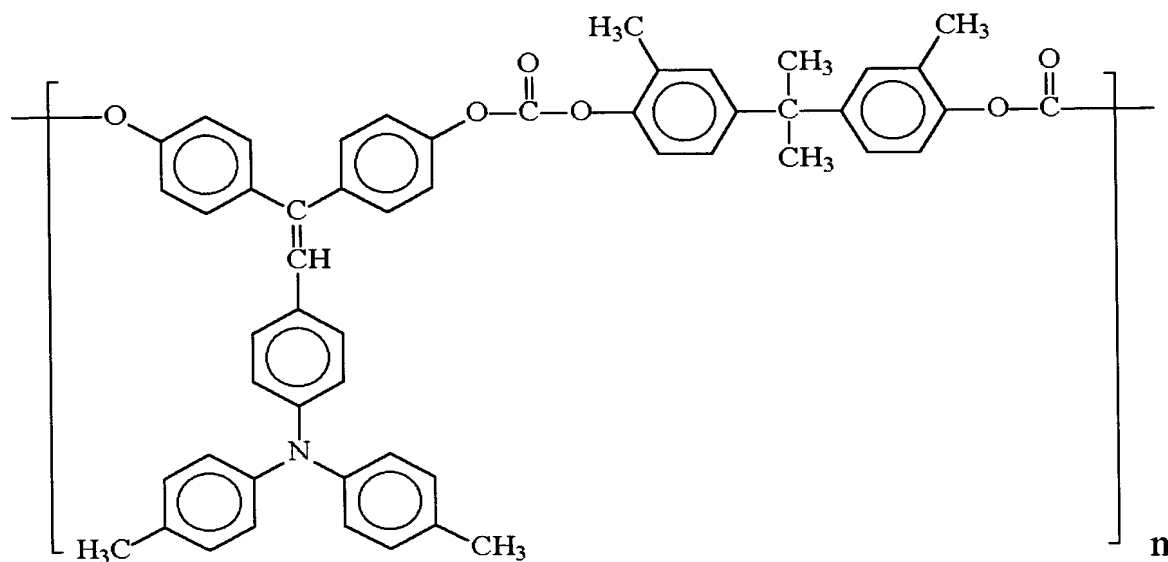
下記組成の高分子電荷輸送物質

10部

(重量平均分子量: 約 135000)

【0138】

【化14】

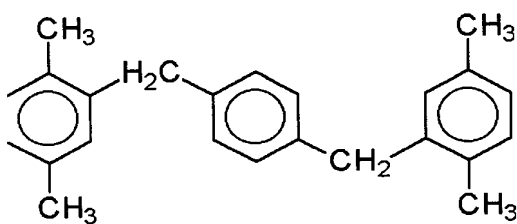


下記構造の添加剤

0.5部

【0139】

【化15】



塩化メチレン

100部

【0140】

(感光体作製例9)

感光体作製例1における電荷輸送層の膜厚を20 μm とし、電荷輸送層上に下記組成の保護層塗工液を塗布乾燥し、5 μm の保護層を設けた以外は感光体作製例1と同様に感光体を作製した。

◎保護層塗工液

ポリカーボネート (TS2050: 帝人化成社製)

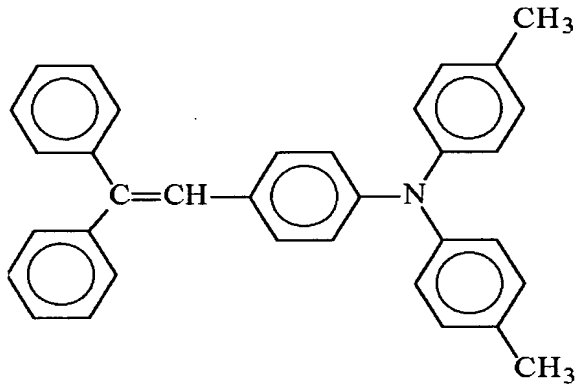
10部

下記構造式の電荷輸送物質

7部

【0141】

【化16】



アルミナ微粒子

4部

(比抵抗: $2.5 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ 、平均一次粒径: $0.4 \mu\text{m}$)

シクロヘキサノン

500部

テトラヒドロフラン

150部

【0142】

(感光体作製例10)

感光体作製例9における保護層塗工液中のアルミナ微粒子を以下のものに変更した以外は、感光体作製例9と同様に感光体を作製した。

酸化チタン微粒子

4部

(比抵抗: $1.5 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 、平均一次粒径: $0.5 \mu\text{m}$)

【0143】

(感光体作製例11)

感光体作製例9における保護層塗工液中のアルミナ微粒子を以下のものに変更した以外は、感光体作製例9と同様に感光体を作製した。

酸化錫-酸化アンチモン粉末

4部

(比抵抗: $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 、平均1次粒径 $0.4 \mu\text{m}$)

【0144】

(感光体作製例 12)

感光体作製例 1 におけるアルミニウムシリンダー (JIS 1050) を以下の陽極酸化皮膜処理を行ない、次いで下引き層を設けずに、感光体作製例 1 と同様に電荷発生層、電荷輸送層を設け、感光体を作製した。

◎陽極酸化皮膜処理

支持体表面の鏡面研磨仕上げを行ない、脱脂洗浄、水洗浄を行なった後、液温 20℃、硫酸 15 vol % の電解浴に浸し、電解電圧 15 V にて 30 分間陽極酸化皮膜処理を行なった。更に、水洗浄を行なった後、7 % の酢酸ニッケル水溶液 (50℃) にて封孔処理を行なった。その後純水による洗浄を経て、7 μm の陽極酸化皮膜が形成された支持体を得た。

【0145】

(感光体作製例 13)

感光体作製例 1 におけるチタニルフタロシアニン結晶を、合成例 1 で作製したものから、合成例 8 で作製したものに変更した以外は、感光体作製例 1 と同様に感光体を作製した。なお、合成例 8 の顔料を用いた電荷発生層塗工液の平均粒径は、0.20 μm であった。

【0146】

(感光体作製例 14)

感光体作製例 1 における電荷発生層塗工液を以下のものに変更した以外は、感光体作製例 1 と同様に感光体を作製した。

◎電荷発生層塗工液

下記組成の分散液を下に示す条件のビーズミリングにより作製した。

合成例 1 で作製したチタニルフタロシアニン顔料	15 部
ポリビニルブチラール (積水化学製: BX-1)	10 部
2-ブタノン	280 部

市販のビーズミル分散機に直径 0.5 mm の P S Z ボールを用い、ポリビニルブチラールを溶解した 2-ブタノンおよび顔料を全て投入し、ローター回転数 1500 r. p. m. にて 30 分間分散を行ない、分散液を作製した。分散液をビーズミル装置より取り出して、アドバンテック社製、コットンワインドカートリ

ッジフィルター、TCW-3-CS（有効孔径 $3\mu\text{m}$ ）を用いて、濾過を行なった。濾過に際しては、ポンプを使用し、加圧状態で濾過を行なった。

【0147】

作製した分散液中のチタニルフタロシアニン結晶粒子サイズを堀場製作所：CAPA-700で測定した。その結果、平均粒径は $0.24\mu\text{m}$ であった。

また、感光体作製例14で使用した電荷発生層塗工液および感光体作製例1で使用した電荷発生層塗工液をスライドガラス上に薄く塗工し、光学顕微鏡（50倍）にて塗膜の状態を観察した。その結果、感光体作製例1で使用した電荷発生層塗工液中にはわずかな粗大粒子の存在が認められたが、感光体作製例14で使用した電荷発生層塗工液中には粗大粒子の存在は認められなかった。

【0148】

（実施例2～9および比較例14～19）

以上のように作製した感光体作製例1～14の電子写真感光体を図1に示す電子写真装置（露光－現像間は、 150msec ）に搭載し、画像露光光源を 780nm の半導体レーザー（ポリゴン・ミラーによる画像書き込み）として、 600dpi の解像度で書き込みを行ない、帯電部材として図2に示すような帯電ローラの両端部に厚さ $50\mu\text{m}$ の絶縁テープを巻き付けた近接配置用の帯電部材（感光体と帯電部材表面間の空隙が $50\mu\text{m}$ ）を用い、下記の帯電、露光条件にて、書き込み率6%のチャートを用い、連続して50000枚の印刷を行ない、初期及び50000枚後の画像を評価した（ランニング環境は、 $22^{\circ}\text{C}-55\%\text{RH}$ である）。初期および50000枚後に白ベタ画像を出力して地汚れ（下記のランク）の評価を行なった。また、50000枚後に、ハーフトーン画像を出力し、画像ボケの評価を行なった。更に、50000枚出力における感光体表面の摩耗量（保護層を有する場合は保護層の摩耗量）を測定した。

以上の結果を表3に示す。

【0149】

<帯電条件>

DCバイアス： -900V

ACバイアス： 2.0kV （peak to peak）、周波数： 1.5kHz

<画像露光条件>

感光体表面での露光エネルギーとして、 4.5 erg. / cm^2 の光を照射した。

【0150】

【表 3】

	感光体	地汚れ		ハーフトーン画像	摩耗量 (μm)
		初期	5万枚後		
実施例2	作製例1	5	3~4	良好	2.8
比較例14	作製例2	3	2以下	画像濃度低下	2.8
比較例15	作製例3	3	2以下	画像濃度低下	2.8
比較例16	作製例4	3	2以下	画像濃度低下	2.8
比較例17	作製例5	3~4	2以下	画像濃度低下	2.8
比較例18	作製例6	3~4	2以下	画像濃度低下	2.8
比較例19	作製例7	3	2以下	画像濃度低下	2.8
実施例3	作製例8	5	4	良好	1.7
実施例4	作製例9	5	4~5	良好	1.3
実施例5	作製例10	5	4~5	良好	1.1
実施例6	作製例11	5	4	わずかに画像ボケの発生	1.3
実施例7	作製例12	5	5	良好	2.8
実施例8	作製例13	5	4~5	良好	2.8
実施例9	作製例14	5	5	良好	2.8

実施例2及び実施例8、9のハーフトーン画像を拡大して観察すると、実施例2の画像に比べ、実施例8、9のドットは輪郭がはっきりしていた。

【0151】

<地汚れランク>

5:地汚れほとんどなし、

- 4：わずかにあり、
 3：実使用限界レベル、
 2以下：実使用には耐えないレベル

【0152】

(実施例10～11および比較例20～21)

感光体作製例1および作製例14の感光体を用い、実施例1で用いた装置の光学系を変更し、1200dpiおよび400dpiでの書き込みを行ない（露光量は4.5erg/cm²、6.0erg/cm²の2条件）、実施例1と同様に画像評価を行なった。結果を表4に示す。

【0153】

【表4】

	感光体	露光量 (erg/cm ²)	書き込みの解像度 (dpi)	画像評価
比較例20	作製例1	4.5	400	解像度低下
実施例10	作製例1	4.5	1200	良好
比較例21	作製例1	6.0	400	ライン太りの発生
比較例22	作製例1	6.0	1200	ライン太りの発生
比較例23	作製例14	4.5	400	解像度低下
実施例11	作製例14	4.5	1200	良好
比較例24	作製例14	6.0	400	ライン太りの発生
比較例25	作製例14	6.0	1200	ライン太りの発生

400dpiで書き込みを行なった場合、600dpiで書き込んだ場合（実施例1）に比較して解像度が低い。特に比較例20に比べて、比較例23の場合に顕著にその傾向が認められる。一方、1200dpiで書き込んだ場合、600dpiの場合と比較して良好な画像が得られたが、その効果は実施例10よりも実施例11の方が著しい。ライン太りに関しては、6.0erg/cm²の露光量の場合にいずれも起こっているが、作製例1の感光体よりも作製例14の感

光体を用いた場合にその変化は小さい。

【0154】

(実施例 12)

実施例 2 において 50000 枚のランニング試験の後、30℃～90%RH 環境下で 1 ドット画像を出力し、画像評価を行なった。

【0155】

(実施例 13)

実施例 2 における帯電部材を近接配置用帯電部材からスコロトン・チャージャーに変更し、感光体非画像部の表面電位を実施例 2 と同じ (−900V) にあわせるようにセッティングした。これ以外の条件を変更せずに、実施例 2 と同様に 50000 枚のランニング試験を行なった。50000 枚のランニング試験の後、実施例 12 と同様に 30℃～90%RH 環境下で 1 ドット画像を出力し、画像評価を行なった。

【0156】

(実施例 14)

実施例 2 における帯電部材を近接配置用帯電部材から接触用帯電部材 (空隙無し) に変更し、帯電条件を実施例 2 と同じ条件にセッティングした。これ以外の条件を変更せずに、実施例 2 と同様に 50000 枚のランニング試験を行なった。50000 枚のランニング試験の後、実施例 12 と同様に 30℃～90%RH 環境下で 1 ドット画像を出力し、画像評価を行なった。

【0157】

(実施例 15)

実施例 14 における帯電条件を以下のように変更した以外は、実施例 14 と同様に評価を行なった。

<帯電条件>

DC バイアス：−1600V

(初期状態の感光体非画像部の表面電位が −900V)

AC バイアス：なし

【0158】

(実施例 16)

実施例 2 における帯電条件を以下のように変更した以外は、実施例 2 と同様に評価を行った。50,000 枚のランニング試験の後、実施例 12 と同様に 30℃-90%RH 環境下で 1 ドット画像を出力し、画像評価を行なった。

<帯電条件>

DC バイアス：-1600V

(初期状態の感光体非画像部の表面電位が-900V)

AC バイアス：なし

【0159】

(実施例 17)

実施例 2 で使用した帯電部材（近接帯電ローラ）のギャップを 100 μm に変更した以外は、実施例 2 と同様に評価を行なった。50000 枚のランニング試験の後、実施例 12 と同様に 30℃-90%RH 環境下で 1 ドット画像を出力し、画像評価を行なった。

【0160】

(実施例 18)

実施例 2 で使用した帯電部材（近接帯電ローラ）のギャップを 150 μm に変更した以外は、実施例 2 と同様に評価を行なった。50000 枚のランニング試験の後、実施例 12 と同様に 30℃-90%RH 環境下で 1 ドット画像を出力し、画像評価を行なった。

【0161】

(実施例 19)

実施例 8 で使用した帯電部材（近接帯電ローラ）のギャップを 250 μm に変更した以外は、実施例 8 と同様に評価を行なった。50000 枚のランニング試験の後、実施例 12 と同様に 30℃-90%RH 環境下で 1 ドット画像を出力し、画像評価を行なった。

以上の実施例 12～19 における評価結果を表 5 に示す。

【0162】

【表 5】

	ハーフトーン画像		ハーフトーン画像 (30℃-90%RH)	備考
	初期	5万枚後		
実施例 12	良好	良好	良好	
実施例 13	良好	ごくわずかに画像ボケの発生	わずかに画像ボケの発生	ランニング中のオゾン臭がひどい
実施例 14	良好	ごくわずかに画像濃度ムラの発生	ごくわずかに画像濃度ムラの発生	帯電ローラーの汚れ
実施例 15	良好	わずかに画像濃度ムラの発生	わずかに画像濃度ムラの発生	帯電ローラーの汚れ
実施例 16	良好	わずかに画像濃度ムラの発生	わずかに画像濃度ムラの発生	
実施例 17	良好	良好	良好	
実施例 18	良好	良好	良好	
実施例 19	良好	わずかに画像濃度ムラの発生	わずかに画像濃度ムラの発生	

【0163】

(感光体作製例 15)

感光体作製例 1 の電荷輸送層塗工液を以下の組成に変更した以外は、感光体作製例 1 と同様に感光体を作製した。

◎電荷輸送層塗工液

ポリカーボネート (TS2050: 帝人化成社製)

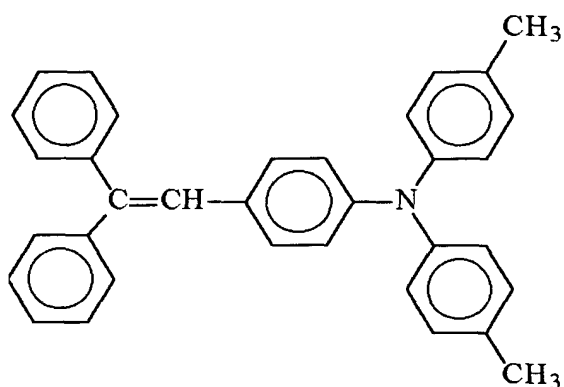
10部

下記構造式の電荷輸送物質

7部

【0164】

【化 17】



テトラヒドロフラン

80部

【0165】

(感光体作製例 16)

感光体作製例 6 の電荷輸送層塗工液を以下の組成に変更した以外は、感光体作製例 6 と同様に感光体を作製した。

◎電荷輸送層塗工液

ポリカーボネート (TS2050: 帝人化成社製)

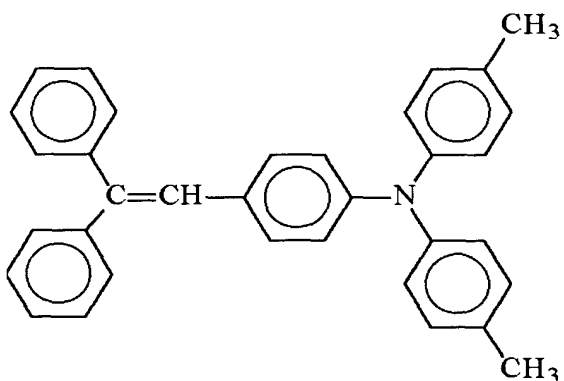
10部

下記構造式の電荷輸送物質

7部

【0166】

【化 18】



テトラヒドロフラン

80部

【0167】

(感光体作製例 17)

感光体作製例 1 の電荷輸送層塗工液を以下の組成に変更した以外は、感光体作製例 1 の電荷輸送層塗工液を以下の組成に変更した以外は、感光体作製例 1 と同様に感光体を作製した。

製例 1 と同様に感光体を作製した。

◎電荷輸送層塗工液

ポリカーボネート (TS2050: 帝人化成社製)

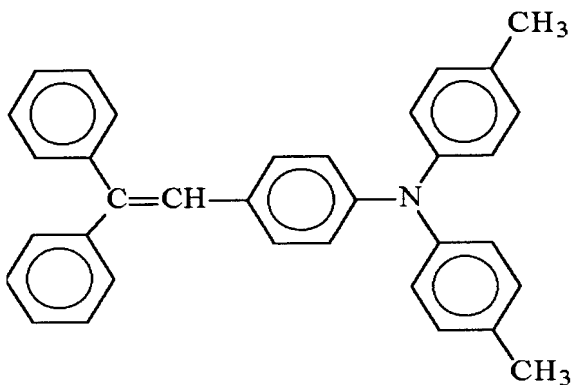
10部

下記構造式の電荷輸送物質

7部

【0168】

【化19】



ジオキソラン

80部

【0169】

(感光体作製例 18)

感光体作製例 1 の電荷輸送層塗工液を以下の組成に変更した以外は、感光体作製例 1 と同様に感光体を作製した。

◎電荷輸送層塗工液

ポリカーボネート (TS2050: 帝人化成社製)

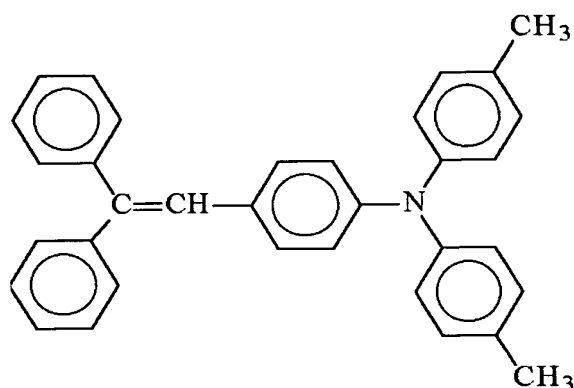
10部

下記構造式の電荷輸送物質

7部

【0170】

【化 20】



テトラヒドロフラン

40部

トルエン

40部

【0171】

(実施例 20～22 および比較例 26)

以上のように作製した感光体作製例 15～18 の感光体を実施例 1 の場合と同様に、図 1 に示す電子写真装置（露光－現像間は、150 msec）に搭載し、画像露光光源を 780 nm の半導体レーザー（ポリゴン・ミラーによる画像書き込み）として、600 dpi の解像度で書き込みを行ない、帯電部材として接触方式の帯電ローラを用い、下記の帯電、露光条件にて、1 ドットライン画像およびベタ画像を出力した。また、同時に、現像部位置における感光体の表面電位（未露光部および画像露光部）を測定するために、現像器が装着される位置に電位計がセットできるような治具を用いて、感光体の表面電位を測定した。露光部電位の測定においては、所定の光量にてベタ書き込みを行なった場合の表面電位を測定した。以上の結果を実施例 1 および比較例 5 と併せて表 6 に示す。

【0172】

<帯電条件>

DC バイアス：－900 V

AC バイアス：2.0 kV (peak to peak)、周波数：1.5 kHz

<画像露光条件>

感光体表面での露光エネルギーとして、4.5 erg./cm²

【0173】

【表 6】

	感光体	顔料	露光量 ($\text{erg.}/\text{cm}^2$)	未露光部 電位 (-V)	露光部 電位 (-V)	画像評価
実施例1	作製例1	合成例1	4.5	900	110	良好
実施例20	作製例15	合成例1	4.5	900	130	良好
実施例21	作製例17	合成例1	4.5	900	120	良好
実施例22	作製例18	合成例1	4.5	900	120	良好
比較例5	作製例6	合成例6	4.5	900	160	画像濃度低下
比較例26	作製例16	合成例6	4.5	900	210	画像濃度低下

【0174】

(感光体作製例19)

感光体作製例1のアルミシリンダーを直径30mmのものに変え、感光体作製例1と同じ組成の感光体を作製した。

【0175】

(感光体作製例20)

感光体作製例4のアルミシリンダーを直径30mmのものに変え、感光体作製例4と同じ組成の感光体を作製した。

【0176】

(感光体作製例21)

感光体作製例5のアルミシリンダーを直径30mmのものに変え、感光体作製例5と同じ組成の感光体を作製した。

【0177】

(実施例23および比較例27～31)

以上のように作製した感光体作製例19～21の感光体を、帯電部材と共に1

つの電子写真装置用プロセスカートリッジに装着し、更に図5に示すフルカラー電子写真装置（露光－現像間は、100msec）に搭載した。4つの画像形成要素は以下に示すプロセス条件にてフルカラー画像20,000枚の画像評価を行なった。評価は、初期及び2万枚後の白ベタ画像、フルカラー画像を評価した。また、黒現像部での感光体画像部と非画像部の表面電位を実施例1と同様な方法で評価した。結果を表7に示す。

【0178】**<帯電条件>**

DCバイアス -800V、

ACバイアス 1.5kV (peak to peak)、

周波数 2.0kHz

<帯電部材>

実施例2に使用したものと同一

<書き込み>

書き込み: 780nmのLD（ポリゴン・ミラー使用）、1200dpiで書き込みを行なった。

<光量>

感光体表面での露光エネルギーとして、4.5erg./cm²、6.0erg./cm²の2条件

【0179】

【表 7】

	感光体	顔料	露光量 (erg/cm ²)	地汚れランク		初期		2万枚後		画像
				初期	2万枚後	未露光部 電位 (-V)	露光部 電位 (-V)	未露光部 電位 (-V)	露光部 電位 (-V)	
実施例23	作製例19	合成例1	4.5	5	4	800	110	790	120	良好
比較例27	作製例20	合成例4	4.5	3	2以下	800	135	760	160	色再現性の低下
比較例28	作製例21	合成例5	4.5	3~4	2以下	800	150	780	180	色再現性の低下
比較例29	作製例19	合成例1	6.0	5	4	800	110	780	130	文字太りの発生
比較例30	作製例20	合成例4	6.0	3	2以下	800	125	740	180	文字太りの発生
比較例31	作製例21	合成例5	6.0	3~4	2以下	800	140	750	200	色再現性の低下

【0180】

最後に、本発明で使用するチタニルフタロシアニン結晶の特徴であるブラッグ角 θ の最低角ピークである 7.3° について、公知材料の最低角 7.5° と同一であるか否かについて検証する。

【0181】

(合成例 9)

合成例 1 における結晶変換溶媒を塩化メチレンから 2-ブタノンに変更した以外は、合成例 1 と同様に処理を行ない、チタニルフタロシアニン結晶を得た。

図 9 の場合と同様に、合成例 9 で作製したチタニルフタロシアニン結晶の X D スペクトルを測定した。これを図 10 に示す。図 10 より、合成例 9 で作製されたチタニルフタロシアニン結晶の X D スペクトルにおける最低角は、合成例 1 で作製されたチタニルフタロシアニンの最低角 (7.3°) とは異なり、 7.5° に存在することが判る。

【0182】

(測定例 1)

合成例 1 で得られた顔料 (最低角 7.3°) に特開昭 61-239248 号公報に記載の顔料 (最大回折ピークを 7.5° に有する) と同様に作製したものを 3 重量% 添加し、乳鉢で混合して、先程と同様に X 線回折スペクトルを測定した。測定例 1 の X 線回折スペクトルを図 11 に示す。

【0183】

(測定例 2)

合成例 9 で得られた顔料 (最低角 7.5°) に特開昭 61-239248 号公報に記載の顔料 (最大回折ピークを 7.5° に有する) と同様に作製したものを 3 重量% 添加し、乳鉢で混合して、先程と同様に X 線回折スペクトルを測定した。測定例 2 の X 線回折スペクトルを図 12 に示す。

図 11 のスペクトルにおいては、低角側に 7.3° と 7.5° の 2 つの独立したピークが存在し、少なくとも 7.3° と 7.5° のピークは異なるものであることが判る。一方、図 12 のスペクトルにおいては、低角側のピークは 7.5° のみに存在し、図 11 のスペクトルとは明らかに異なっている。

以上のことから、本発明のチタニルフタロシアニン結晶における最低角ピークである 7.3° は、公知のチタニルフタロシアニン結晶における 7.5° のピークとは異なるものであることが判る。

【0184】

【発明の効果】

以上、詳細且つ具体的な説明により明らかなように、本発明によれば、高精細、高速対応が可能で、高速で繰り返し使用しても、文字太りのない安定な画像を出力する電子写真装置が提供される。

具体的には、600 dpi 以上の解像度で書き込みを行なっても、光源の劣化や不安定さを解消し、かつ感光体の表面電位（露光部、未露光部）の安定性の高い電子写真装置が提供される。また、電荷輸送層用塗工液に非ハロゲン系溶媒を用いた場合においても、チタニルフタロシアニン固有の高感度を維持した電子写真装置が提供される。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の電子写真プロセス及び電子写真装置を説明するための図である。

【図2】

帯電部材側にギャップ形成部材を配置した近接帯電機構の一例を示す図である。

【図3】

本発明による電子写真プロセスの例を示す図である。

【図4】

プロセスカートリッジの形状の一般的な例を示す図である。

【図5】

本発明のタンデム方式のフルカラー電子写真装置を説明するための概略図である。

【図6】

従来のチタニルフタロシアニン結晶を用いた感光体と本発明の特定のチタニルフタロシアニンを用いた感光体の光減衰特性を示す図である。

【図 7】

本発明に用いられる電子写真感光体の構成例を示す断面図である。

【図 8】

本発明に用いられる電子写真感光体の別の構成例を示す断面図である。

【図 9】

合成例 1 で得られたチタニルフタロシアニン結晶の X 線回折スペクトルを示す図である。

【図 1 0】

合成例 9 で得られたチタニルフタロシアニン結晶の X 線回折スペクトルを示す図である。

【図 1 1】

測定例 1 で得られたチタニルフタロシアニン結晶の X 線回折スペクトルを示す図である。

【図 1 2】

測定例 2 で得られたチタニルフタロシアニン結晶の X 線回折スペクトルを示す図である。

【符号の説明】

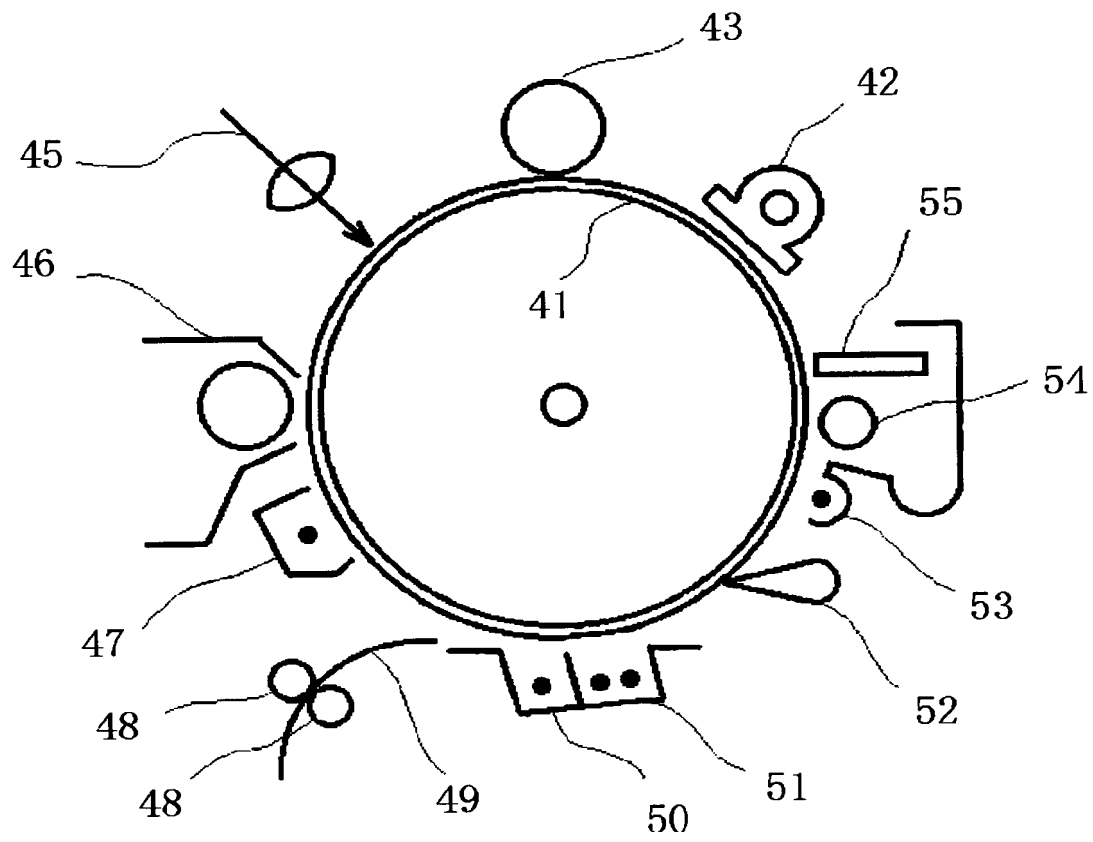
- 1 C、1 M、1 Y、1 K 感光体
- 2 C、2 M、2 Y、2 K 帯電部材
- 3 C、3 M、3 Y、3 K レーザ光
- 4 C、4 M、4 Y、4 K 現像部材
- 5 C、5 M、5 Y、5 K クリーニング部材
- 6 C、6 M、6 Y、6 K 画像形成要素
- 7 転写紙
- 8 給紙コロ
- 9 レジストローラ
- 1 0 転写搬送ベルト
- 1 1 C、1 1 M、1 1 Y、1 1 K 転写ブラシ
- 1 2 定着装置

- 1 5 感光体
- 1 6 帯電ローラ
- 1 7 画像露光部
- 1 8 クリーニングブラシ
- 1 9 現像ローラ
- 2 0 転写ローラ
- 2 1 感光体
- 2 2 a 駆動ローラ
- 2 2 b 駆動ローラ
- 2 3 帯電チャージャ
- 2 4 像露光源
- 2 5 転写チャージャ
- 2 6 クリーニング前露光
- 2 7 クリーニングブラシ
- 2 8 除電光源
- 3 0 現像ユニット
- 3 1 導電性支持体
- 3 3 中間層
- 3 5 電荷発生層
- 3 7 電荷輸送層
- 3 9 保護層
- 4 1 感光体
- 4 2 除電ランプ
- 4 3 帯電ローラ
- 4 5 画像露光部
- 4 6 現像ユニット
- 4 7 転写前チャージャ
- 4 8 レジストローラ
- 4 9 転写紙

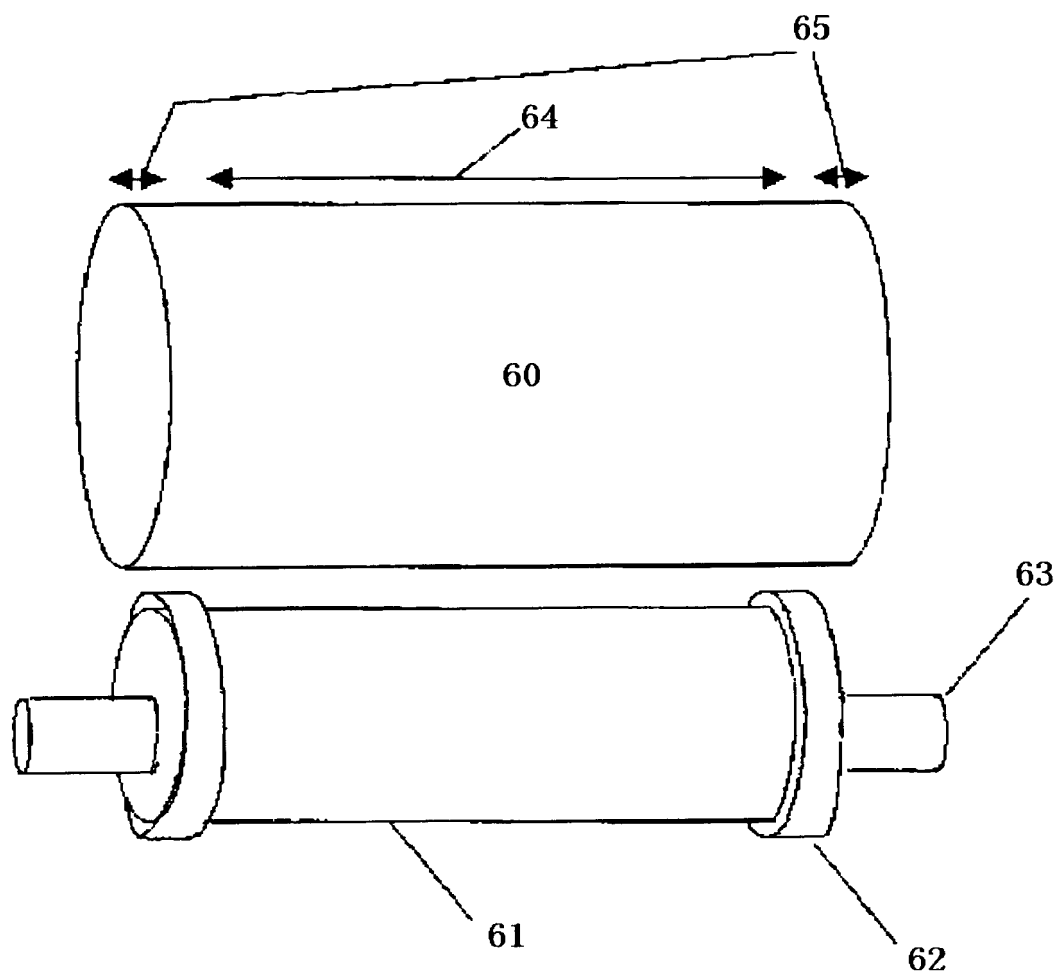
- 5 0 転写チャージャ
- 5 1 分離チャージャ
- 5 2 分離爪
- 5 3 クリーニング前チャージャ
- 5 4 ファーブラシ
- 5 5 クリーニングブラシ
- 6 0 感光体
- 6 1 帯電ローラ
- 6 2 ギャップ形成部材
- 6 3 金属シャフト
- 6 4 画像形成領域
- 6 5 比画像形成領域

【書類名】 図面

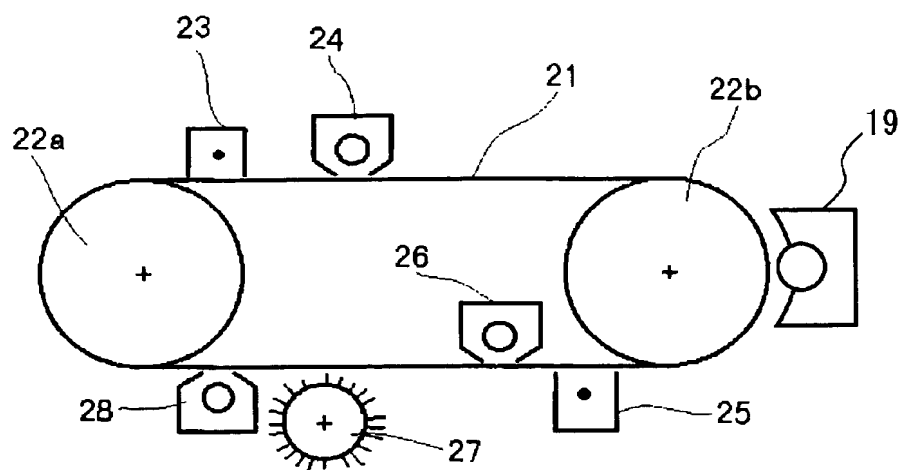
【図 1】



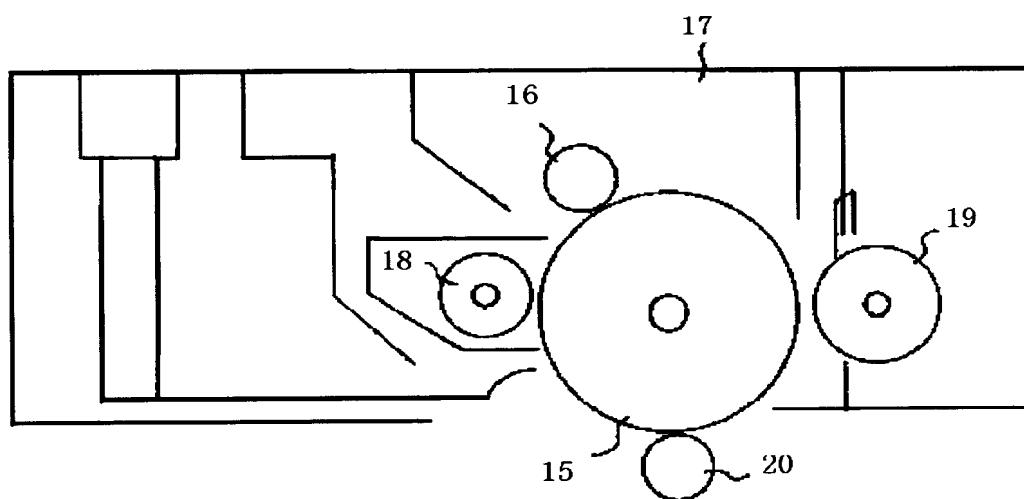
【図 2】



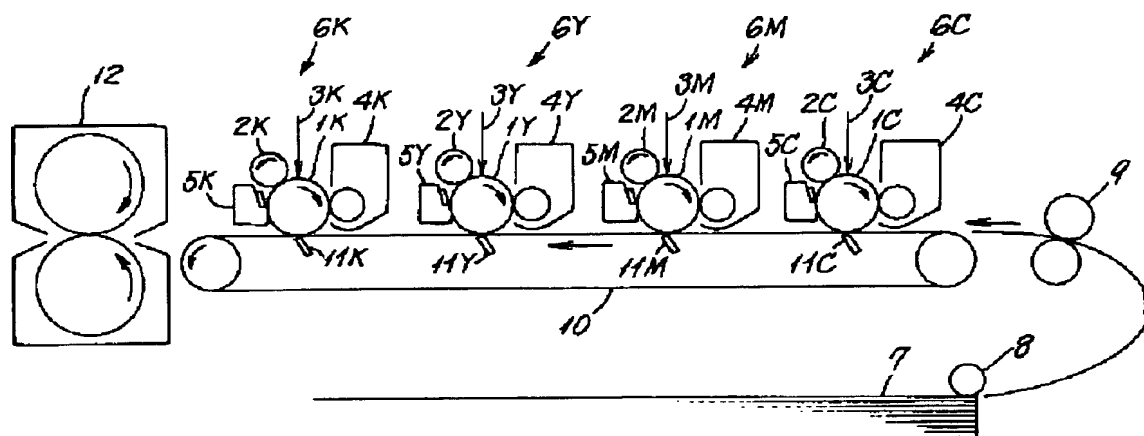
【図 3】



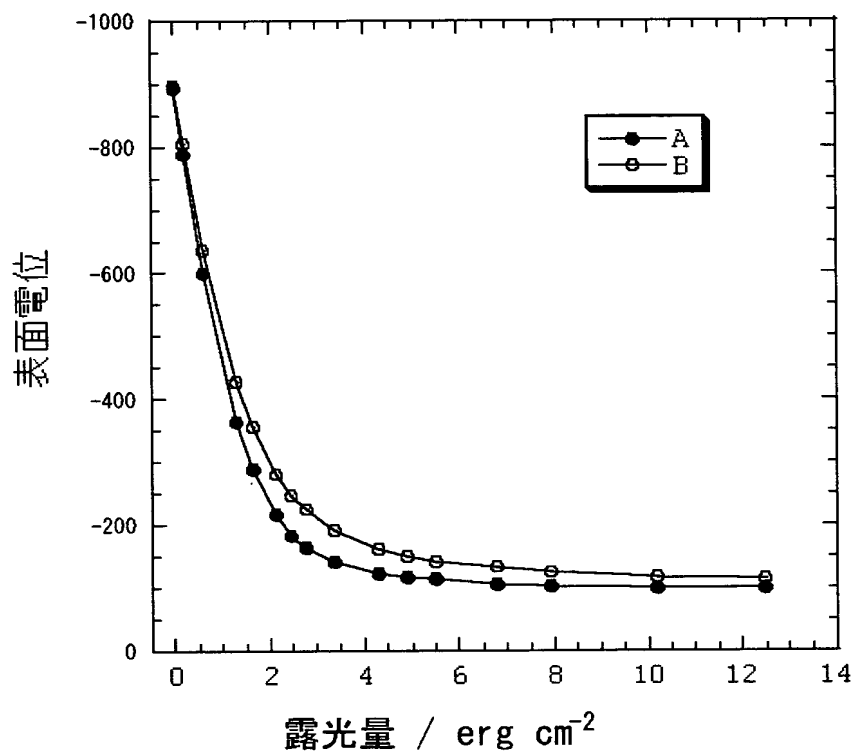
【図 4】



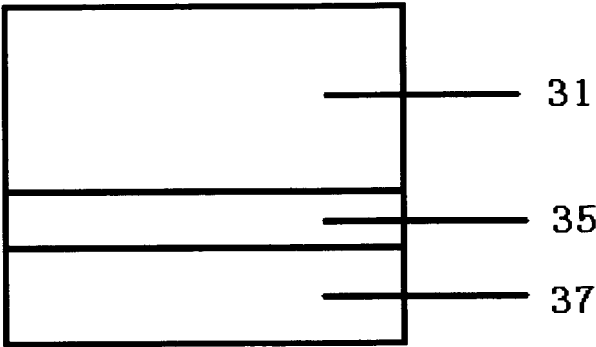
【図 5】



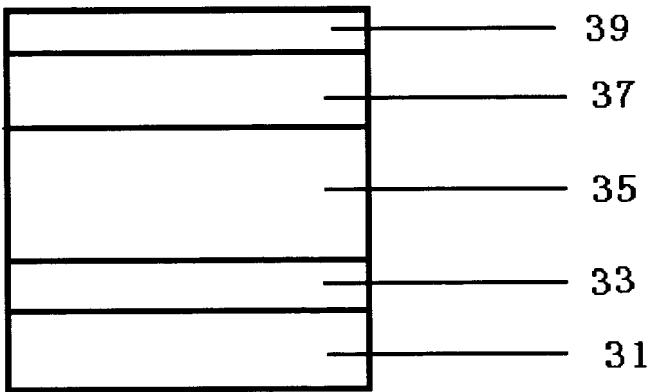
【図 6】



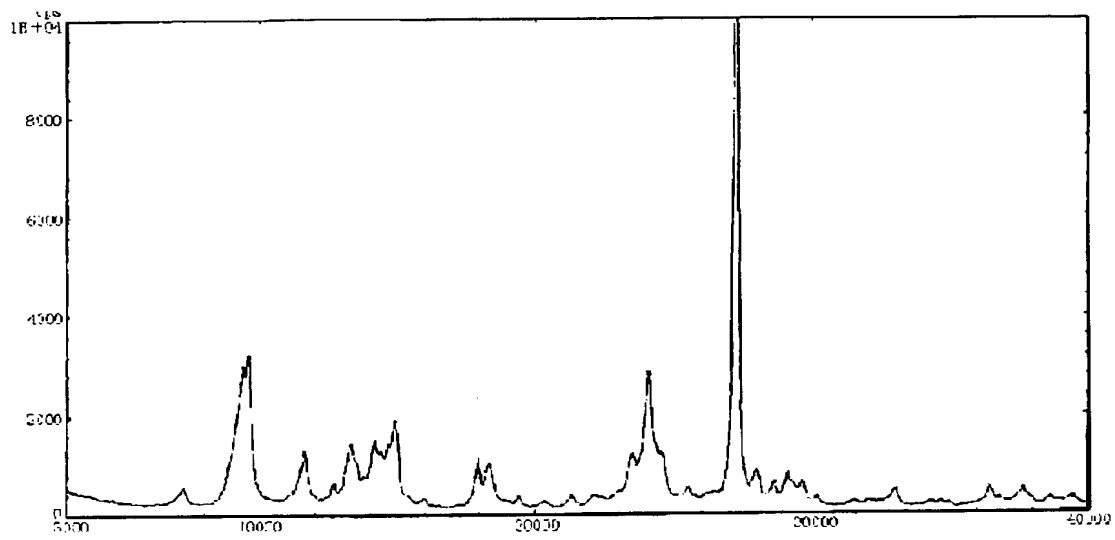
【図 7】



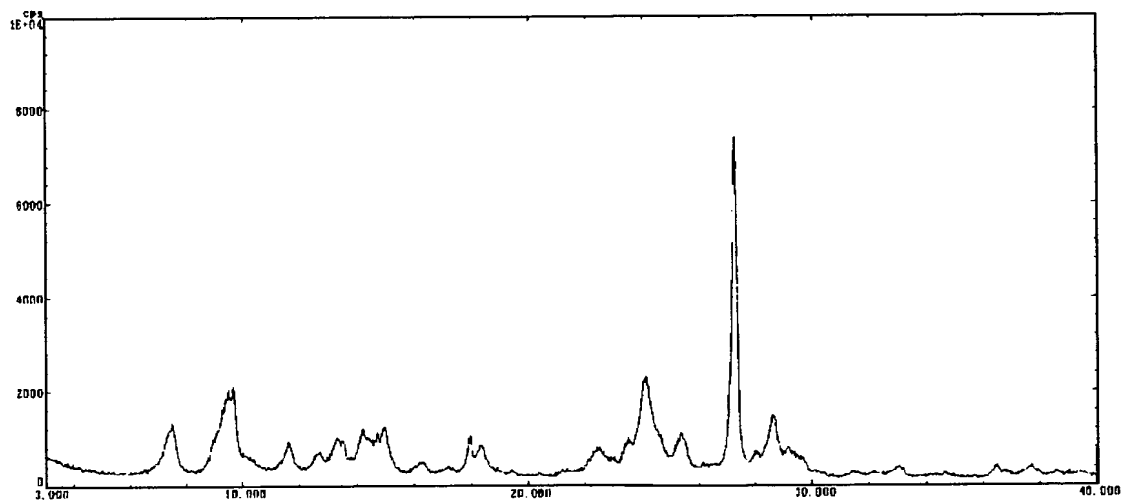
【図 8】



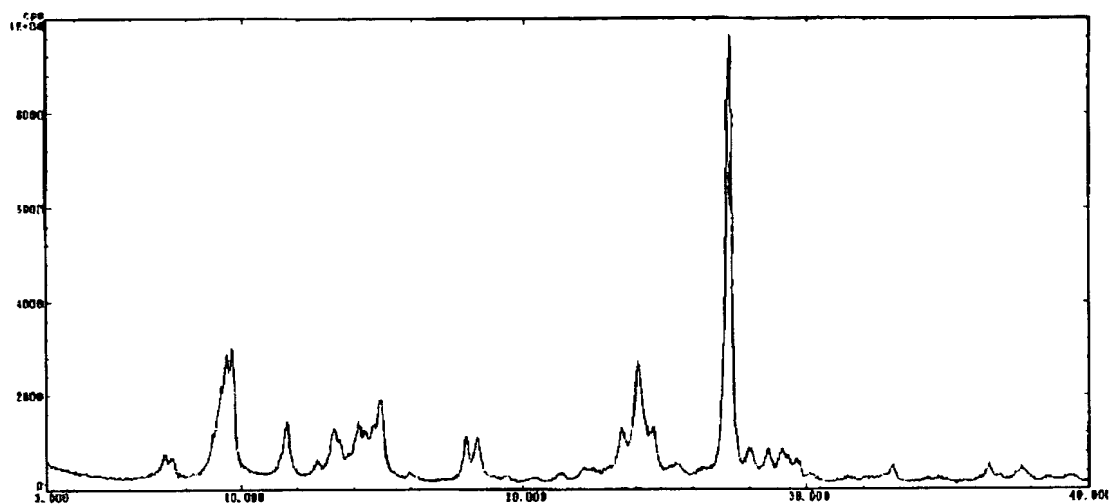
【図 9】



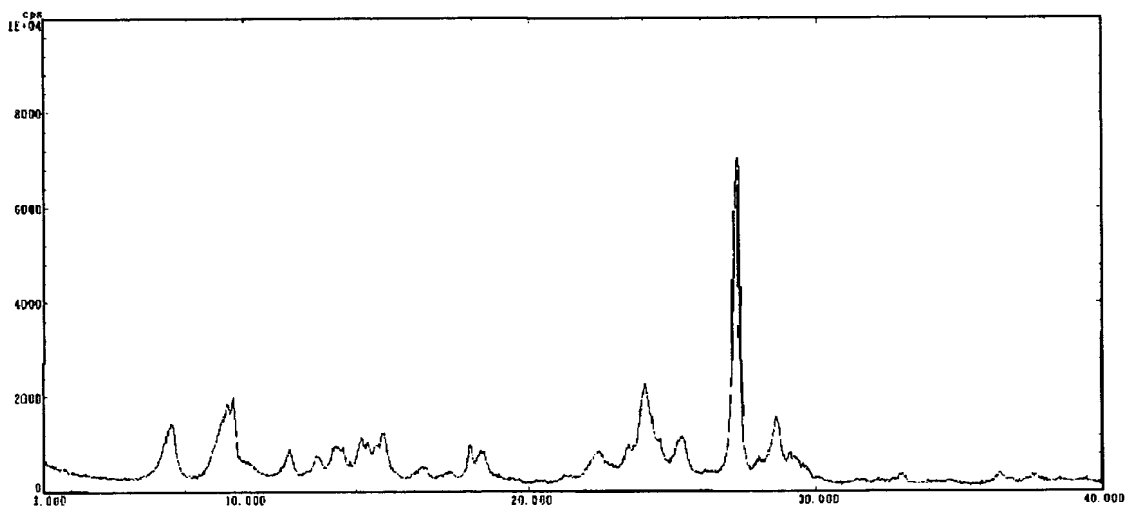
【図 10】



【図 11】



【図 12】



【書類名】 要約書**【要約】**

【課題】 本発明の目的は、高精細、高速対応が可能で、高速で繰り返し使用しても文字太りのない安定な画像を出力する電子写真装置を提供することにある。

具体的には、600 dpi 以上の解像度で書き込みを行なっても、光源の劣化や不安定さを解消し、かつ感光体の表面電位（露光部、未露光部）の安定性の高い電子写真装置を提供することにある。また、電荷輸送層用塗工液に非ハロゲン系溶媒を用いた場合においても、チタニルフタロシアニン固有の高感度を維持した電子写真装置を提供することにある。

【解決手段】 少なくとも帯電手段、露光手段、現像手段、転写手段、及び電子写真感光体を具備してなり、露光手段から現像手段までの時間が200 msec 以下の電子写真装置であって、600 dpi 以上の解像度を有する書き込み光を露光手段から感光体に照射する際の露光エネルギーが感光体表面において 5 erg/cm^2 以下であり、かつ電子写真感光体が導電性支持体上に少なくとも電荷発生層と電荷輸送層を順に積層してなる電子写真感光体であり、該電荷発生層中にCuK α 線（波長1.542 Å）に対するブラッグ角 2θ の回折ピーク（ $\pm 0.2^\circ$ ）として、少なくとも 27.2° に最大回折ピークを有し、更に 9.4° 、 9.6° 、 24.0° に主要なピークを有し、かつ最も低角側の回折ピークとして 7.3° にピークを有し、 $7.4 \sim 9.4^\circ$ の範囲にピークを有さないチタニルフタロシアニン結晶を含むことを特徴とする電子写真装置。

【選択図】 図1

特願 2002-263941

出願人履歴情報

識別番号

[000006747]

1. 変更年月日

1990年 8月24日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都大田区中馬込1丁目3番6号

氏 名

株式会社リコー

2. 変更年月日

2002年 5月17日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都大田区中馬込1丁目3番6号

氏 名

株式会社リコー